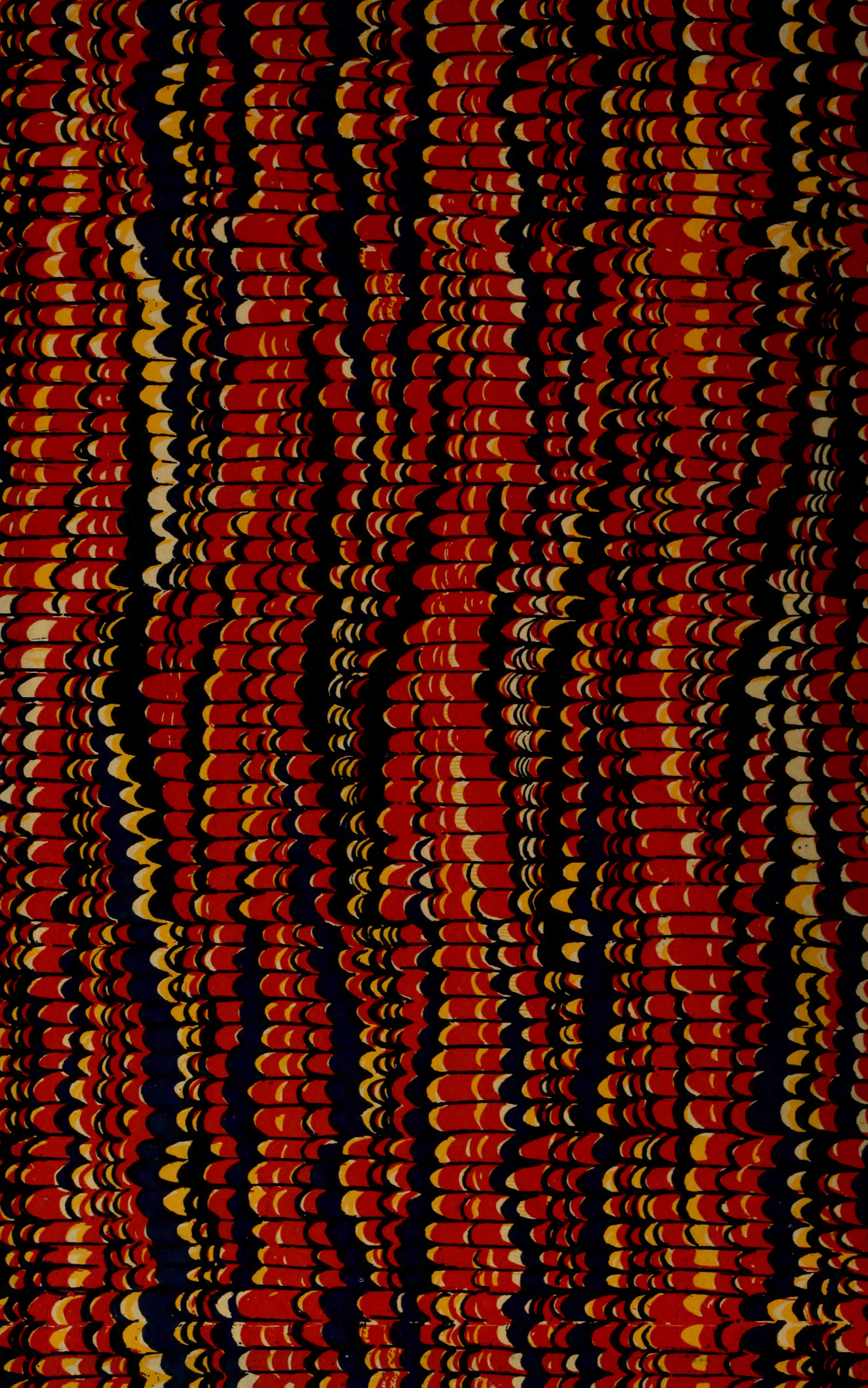


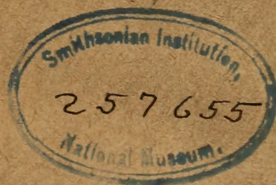


KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN
-:- TE AMSTERDAM -:-

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERINGEN DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

- VAN 26 MEI 1917 -
TOT 24 NOVEMBER 1917

DEEL XXVI
(1STE GEDEELTE)



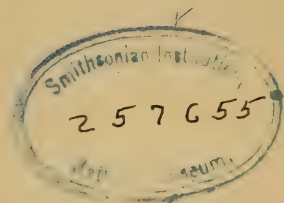
JOHANNES MÜLLER :—: AMSTERDAM
: : FEBRUARI 1918 : :

KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN
-:- TE AMSTERDAM -:-

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERINGEN DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

VAN 26 MEI 1917
TOT 26 APRIL 1918

DEEL XXVI



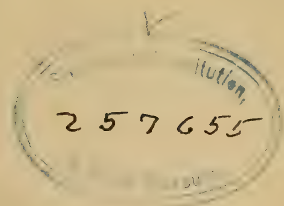
JOHANNES MÜLLER :—: AMSTERDAM
: JULI 1918 :

KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN
-:- TE AMSTERDAM -:-

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERINGEN DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

- VAN 26 MEI 1917 -
TOT 24 NOVEMBER 1917

DEEL XXVI
(1STE GEDEELTE)



JOHANNES MÜLLER :—: AMSTERDAM
: FEBRUARI 1918 :

INHOUD.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING VAN ZATERDAG 26 MEI 1917.

DEEL XXVI.

N°. 1.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van den Heer D. J. Korteweg dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. Mei 1917 met bericht dat het jaarlijksch subsidie der Akademie is verhoogd met *f* 2500.— en dat voor de uitbetaling daarvan zal worden zorg gedragen.

Aangenomen voor kennisgeving.

3°. Eene telegrafische dankzegging van den Heer Dr. J. C. Koningsberger, Directeur van 's Lands Plantentuin te Buitenzorg, voor den, namens de Akademie, op 18 Mei j.l. gezonden telegrafischen gelukwensch ter gelegenheid van de herdenking van het 100-jarig bestaan dier instelling.

Aangenomen voor kennisgeving.

4°. Een schrijven van den Heer Fernand Meunier te Antwerpen met verzoek het daarbij gevoegde manuscript zijner verhandeling: „*Sur quelques insectes des lignites de l'Aquitanien de Rott, Sept Montagnes* (*Prusse rhénane*)" ter uitgave in de Werken der Akademie aan te nemen.

De Voorzitter stelt het manuscript in handen van de Heeren K. Martin en J. F. van Bemmelen met verzoek daarover in een volgende vergadering rapport uit te brengen.

Scheikunde. — De Heer Böeseken doet eene mededeeling over: *„De beteekenis van complexe boorzuurverbindingen voor de bepaling van de configuratie van organische verbindingen."*

1. Het oorspronkelijk doel mijner onderzoekingen over de wederzijdsche geleidbaarheidsbeïnvloeding van boorzuur en organische verbindingen was om na te gaan of daaruit een argument kon worden ontleend voor één der configuraties van de aromatische verbindingen.

Waren nml. de C-atomen van het benzol gelijkmatig over een bolloppervlak verdeeld, gelijk door verschillende chemici wordt aangenomen, dan zoude de afstand der OH-groepen op de meta-plaatsen niet zeer verschillend kunnen zijn van die op de ortho-plaatsen.

Mocht dus een geleidbaarheidsbeïnvloeding worden geconstateerd

Arom. verb.	Conc. [1])	Geleidbaarheids-vermeerdering in Kohl.-Holb. × 10^6
Phenol	0.5 m	—
Pyrocatechine	0.5 „	506
	$^1/_{32}$ „	88
Resorcine	0.5 „	—
Hydrochinon	0.5 „	—
Pyrogallol	0.5 „	572
	$^1/_{32}$ „	103
Hydroxyhydrochinon	0.5 „	322
Phloroglucine	$^1/_8$ „	—
Nitro-resorcine	$^1/_{256}$ „	—
Dinitro-pyrocatechine	$^1/_{256}$ „	+ 122
Dihydroxynaphtaline	$^1/_{32}$ „	+ 65
Protocatechoezuur	$^1/_{32}$ „	+ 69
Gallüszuur	$^1/_{32}$ „	+ 41
Benzoylresorcine	$^1/_{256}$ „	—

[1] De conc. van het boorzuur is steeds 0.5 molair.

bij toevoeging van boorzuur aan de ortho-dihydroxy-derivaten, dan zoude deze eveneens en in den zelfden zin, zij het wellicht minder gepronounceerd, bij de meta-dihydroxy-derivaten te verwachten zijn.

Bij een distributie der C-atomen van het benzol over een cirkel ware een invloed der meta-standige groepen in den zelfden zin als van de ortho-standige zeer onwaarschijnlijk.

Het experiment heeft nu ongetwijfeld in den zin van de cirkelverdeeling beslist, gelijk uit voorgaand overzicht blijkt. (Zie p. 3).

Wij hebben hiermede tevens een eenvoudig middel om in de aromatische polyhydroxy-verbindingen den ortho-stand der OH-groepen ten opzichte van elkander met volkomen zekerheid vast te stellen, ook wanneer er andere groepen zooals carboxyl en nitro aanwezig zijn.

2. Er bleek vervolgens, dat bij aromatische hydroxyzuren deze methode nog een uitbreiding kon ondergaan. De getallen gevonden bij de beide onderzochte oxyzuren wezen op een invloed in tegengestelden zin uitgaande van de carboxyl-groep, wanneer deze laatste op de *meta-* of *para-*plaats ten opzichte van de hydroxylgroepen staat, daar de geleidbaarheidsvermeerdering geringer is, dan bij het pyrocatechine of het pyrogallol.

Oxyzuur	Richting van den invloed
Salicylzuur	+
Meta hydroxy benz.zuur	—
Para „ „	—
Gentisinezuur	+
β resorcylzuur	+

Pyrogallol-carb.zuur veel sterker dan van galliszuur

Bij een *ortho*-oxyzuur, was juist het tegenovergestelde geval; het salicylzuur onderging een krachtige geleidbaarheidsvermeerdering, eveneens gentisinezuur en β resorcylzuur.

Van het pyrogallolcarbonzuur kan aangetoond worden, dat de vermeerdering veel aanzienlijker was, dan van het galliszuur.

Wij kunnen dus met behulp dezer methode de al of niet aanwezigheid eener OH-groep op de ortho-plaats ten opzichte van de carboxylgroep vaststellen.

3. De keuze van deze methode was te danken aan een onderzoek van Magnanini over complexe verbindingen van boorzuur met manniet,

dat aanleiding heeft gegeven tot het gebruik van dezen aliphatischen alkohol bij de titratie van boorzuur.

Anderzijds had de vermeerderde draaiïng van het polarisatie-vlak van manniet onder invloed van boorzuur en borax, de asymmetrie van dezen alkohol bevestigd; de complex-vorming had dus ook in stereochemisch oogpunt reeds dienst gedaan.

Door mij zijn deze onderzoekingen nu ook op aliphatisch terrein voortgezet.

Het bleek daarbij spoedig, dat bij de niet-cyclische polyhydroxy-verbindingen, de invloed sterk afhankelijk was van het aantal OH-groepen, zooals uit onderstaand overzicht volgt, waarbij het vooral zeer opvalt, dat het gewone glykol en al zijn afgeleiden geen of ternauwernood een positieven invloed uitoefenen.

Stof	Richting of bedrag van den invloed	Stof	Richting of bedrag van den invloed
Glykol	—	Glycerine 0.5 m.	+ 9
α methylglycerine	—	Erythriet 0.5 m.	+ 64
α Cl hydrine	—	Penterythriet	+ 231
Pinakon	—	Manniet	+ 685
α phenylglycerine	—	Dulciet	+ .17
Divinylglycol	—	Sorbiet	+ 794

Het lag voor de hand dit laatste te wijten aan een bijzonderen stand der beide OH-groepen, waardoor ze niet tegelijkertijd op het boorzuurmolekuul kunnen inwerken.

De algemeen gangbare hypothesen, dat gelijke groepen elkander afstooten, en dat bij enkelvoudige binding de molekuuldeelen zich om die binding zeer gemakkelijk kunnen bewegen, geven van deze waarnemingen een voldoende verklaring. Deze laatste kunnen, van de andere zijde beschouwd, als een experimenteele bevestiging van genoemde hypothesen worden aangemerkt.

Ook de toename van den invloed met het aantal hydroxylgroepen is, zooals wij reeds vroeger uiteengezet hebben, in deze bewegelijke molekulen een noodzakelijke consequentie van die hypothesen.

	Invloed
Propaandiol 1.3	—
Butaandiol 1.4	—

Zoolang er geen dwang in het molekuul der dihydroxyverbindingen is, die de beide OH-groepen naar elkander toe richt, zal er geen complex-vorming, dus ook geen vermeerdering van de geleidbaarheid intreden, gelijk uit het negatieve resultaat bij propaan-

en butaandiol blijkt. Bestaat die dwang wel, zooals bij de aromatische orthodioxyverbindingen, dan heeft er zeer gemakkelijk complexvorming plaats.

Een dergelijken dwang zoude men ook verwachten in de verzadigde ringsystemen, wanneer de twee aangrenzende OH-groepen aan denzelfden kant van den ring zijn gelegen.

Hier hebben de metingen echter nog geen eensluidend antwoord gegeven.

Wèl heeft het cis-hydrindeendiol een duidelijk positieven invloed, het trans niet, maar bij het cis- en trans-cyclohexaandiol waren die verschillen bij uitstek gering [1]).

Daarentegen hebben de experimenten bij de suikers zich volkomen bij hetgeen verwacht kon worden, aangesloten.

De saccharose, de raffinose en de α- en β-metylglucosiden werden niet positief beïnvloed in overeenstemming met den stand der OH-groepen; deze liggen n.l. nooit twee aan twee aan denzelfden kant van het vlak van den hydro-furaanring.

Bij de *reduceerende* suikers hebben wij echter een vrije OH-groep meer; daarenboven is deze in de beide mutatie-isomeren verschillend gelegen, zoodat bij één hunner een grootere invloed op de geleidbaarheid is te verwachten dan bij de andere. Is dit zoo, dan moet tevens, gedurende de mutatie, de geleidbaarheid veranderen en deze beide verschijnselen moeten gelijken tred houden.

Wij hebben dit nu inderdaad gevonden, en dientengevolge heb ik deze methode mogen bezigen om de configuratie der suikers vast te stellen.

Stof	Δ
0.5 m. glucose	90
0.5 „ rhamnose	45
0.5 „ galactose	25
0.5 „ fructose	> 900

Bij deze metingen is gebleken, dat de hydrofuraanring, zooals wij dezen in de reduceerende suikers aannemen, een niet onbelangrijken positieven invloed bezit.

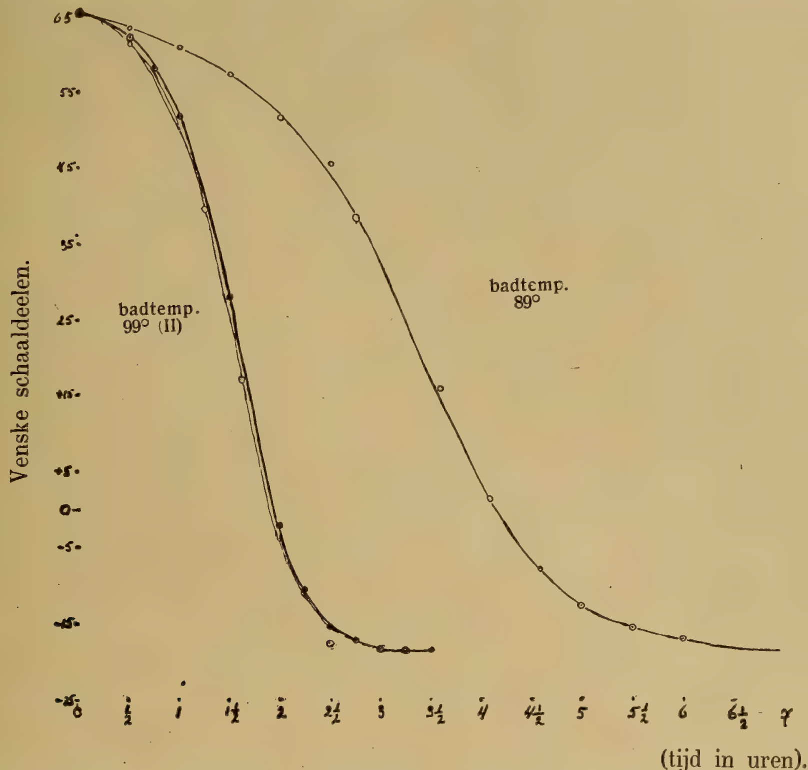
Vooral frappant was dit bij de fructose, waarbij de invloed vergeleken kan worden met dien van manniet. (Een verklaring kan gezocht worden in een accumulatie van OH-groepen aan het α-C-atoom van den hydrofuraan-ring [Bij penta-erythriet is ook een sterke geleidbaarheidsvermeerdering gevonden]).

Daardoor is te verwachten, dat de inversie van rietsuiker door

[1]) Wij zullen hier eerst het resultaat van verdere onderzoekingen moeten afwachten, voorloopig lijkt het of wij in de verzadigde ringen een grootere bewegelijkheid moeten aannemen, dan in de onverzadigde.

boorzuur een auto-katalytisch verloop zal hebben, gelijk inderdaad door het experiment bevestigd is. (Zie onderstaande fig.).

Van deze krachtig zure eigenschappen van het fructose-boorzuur kan wederom gebruik gemaakt worden om boorzuur titrimetrisch te bepalen. Wij behoeven daartoe niet de vrij kostbare fructose te nemen, maar men neme de veel goedkoopere invert. suikeroplossing.



Inversie-snelheid van rietsuiker ($^1/_2$ norm.) onder invloed van boorzuur ($^1/_2$ mol.)

4. Uit de oorspronkelijke onderzoekingen van MAGNANINI was op te maken, dat ook de aliphatische hydroxyzuren zeer gevoelig zouden zijn voor het boorzuur; hij heeft voor wijnsteenzuur en melkzuur een belangrijke verhooging van de geleidbaarheid vastgesteld.

Wij hebben dit onderzoek verder voortgezet,

1°. Omdat wij verwachtten hier weder een methode te leeren kennen, die ons in staat zou stellen de α-hydroxyzuren van de overige gemakkelijk te onderscheiden.

2°. Omdat wij door het aantoonen van het ontstaan dezer complexen opheldering verwachtten van het bijzonder gedrag dezer oxyzuren tegenover een aantal andere verbindingen, zooals koperzouten, (Fehling's proefvocht), antimoonverbindingen (braakwijnsteen) enz.

3°. Omdat wij een beter inzicht zouden bekomen van de kataly-

tische werking van ferri-zouten en vooral van mangaanverbindingen bij de oxydatie van hydroxyzuren en daardoor de rol der mangaanverbindingen in de natuur zouden kunnen ophelderen.

De onderzoekingen omtrent het eerste punt zijn nu ver genoeg gevorderd om te kunnen beslissen I, dat wij inderdaad bij de *α*-hydroxyzuren een positieven invloed constateeren, II dat deze meestal zeer groot is en III dat die van een 0,5 mol. H_3BO_3 tennaastebij evenredig is aan de concentratie van het hydroxyzuur.

Dit moge blijken uit onderstaande tabel, waarbij $C =$ concentratie en Δ de geleidbaarheidstoename eener 0,5 mol. boorzuuropl. uitgedrukt in Kolhrausch-Holborn-eenheden.

Zuur	C	△	C	△	C	△	△ : C
Dimethylglykolzuur	½	41370	1/32	2700	1/256	310	± 85000
Melkzuur	½	14213	1/40	653	1/160	171	± 27000
Glykolzuur	½	441	1/32	114	1/256	7.5 ?	± 3500
r-amandelzuur	½	21740	1/16	2438	1/512	34	± 40000
d-amandelzuur	½	21200	„	2374	„	33	
Diphenylglycolzuur			1/128	555	1/256	224	± 55000
Diphenyleenglycolzuur			1/100	482	1/200	195	± 40000
Capronylglycolzuur			1/128	416	1/256	139	± 40000
Benzylglycolzuur	1/8	3950	1/32	884	1/256	106	± 28000
Diglycolzuur			1/32	136	1/256	— 54	
β phenyl *β* oxypropionzuur	1/8	— 90	1/32	— 44	1/256	— 32	
β hydroxyboterzuur	0.48 m.	— 91	0.233	— 100 ?	0.008	— 27	
Glukonzuur	½	21700	1/8	6300	1/32	1300	± 40000
Glyercinezuur	½	18600	1/16	1990	1/128	215	± 32000
Pyrodruivenzuur	1/2	16570	1/16	870	1/64	— 16	
Oxaalzuur			1/10	2270	1/100	+ 20	
Dihydroxymaleïnezuur					1/248	+ 137	
d-wijnsteenzuur	1/2	16835	1/32	957	1/256	+ 125	± 33000
Druivenzuur	1/2	17121	„	993	„	+ 143	

Aan dit overzicht kunnen wij nog toevoegen, dat het trichloor-*β*-hydroxyboterzuur en het valerolakton een negatieven invloed uit-

oefenen en dat de tweebasische zuren — met uitzondering van het oxaalzuur[1]) — eveneens een negatieven invloed uitoefenen.

De α-hydroxyzuren kunnen dus onmiddellijk met behulp van deze methode als zoodanig worden herkend en onderscheiden van de β- en γ-hydroxyzuren.

Het wegnemen van deze typische OH-groep brengt onmiddellijk opheffing van de verhooging mee (zie diglycolzuur).

Het bedrag der verhooging is over het algemeen zeer belangrijk, zoodat deze complexe boorzuurverbindingen tot de allerkrachtigste organische zuren moeten gerekend worden. Opvallend is, dat de vervanging van de H-atomen door methyl-groepen in het glycolzuur, zulk een krachtigen invloed uitoefent. Mogelijkerwijze hangt dit samen met een vermindering der hydraulytische splitsing dezer complexen. Verder is uit het gedrag van de amandelzuren en der wijnsteenzuren te besluiten:

Een actief zuur en het racemaat gedragen zich vermoedelijk gelijk. Dit moet echter door opvoering van de nauwkeurigheid der methode nader onderzocht worden.

5. Behalve de α-hydroxyzuren verhoogt ook het α-ketozuur, de geleidbaarheid van het boorzuur zeer belangrijk; deze invloed neemt echter toch een bijzondere plaats in.

Terwijl de verhooging der geleidbaarheid eener half-molaire boorzuur-oplossing door de α-hydroxyzuren bijna evenredig is aan de concentratie, is dit bij het pyrodruivenzuur (en ook bij het zuringzuur) geenszins het geval.

Ik heb dit trachten te verklaren door aan te nemen, dat het pyrodruivenzuur in verdunde oplossingen minder gehydrateerd is dan in geconcentreerde, zoodat dan in een $^1/_{64}\,n$ opl. bijv. geen hydroxylgroepen aan het α C-atoom meer aanwezig zijn, welke tot aangrijpingspunten van het boorzuur kunnen dienen.

Echter kan de oorzaak ook worden gezocht in de mogelijkheid van een verschuiving van het H-atoom van de CH_3-groep naar de O- der CO-groep, aldus:



$$CH_3COCOOH \rightarrow CH_2 = C(OH)COOH$$

waardoor het zich bij de onverzadigde α-hydroxyzuren, zooals hydroxymaleïne-zuur zou aansluiten.

Wanneer deze laatste verklaring juist ware, zouden zuren zooals $C_6H_5COCOOH$ en $(CH_3)_3CCOCOOH$ waarbij een dergelijke verschui-

---

[1]) Over het eenigszins bijzonder gedrag van het malonzuur zie Böeseken en Verkade R **36**, 167 (1916).

ving van het H-atoom buitengesloten is, geen invloed op het boorzuur kunnen uitoefenen.

Een meting bij het laatste zuur heeft echter getoond, dat dit zich volkomen analoog aan het pyrodruivenzuur gedraagt:

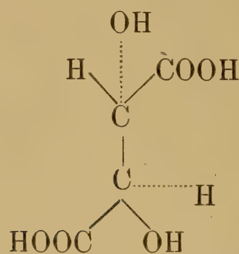
	C	Δ	C	Δ	C	Δ
Pyrodruivenzuur	$1/2$	+ 16570	$1/16$	+ 870	$1/64$	— 16
Trimethylpyrodruivenzuur	$1/2$	+ 10900	„	— 1800	„	

zoodat ik voorloopig de eerste verklaringswijze moet handhaven.

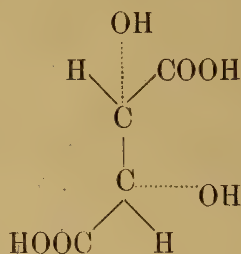
6. Ten slotte is nog het volgende op te merken.

Ten einde te kunnen verklaren, waarom de orthodioxyderivaten van het benzol een grooten positieven invloed uitoefenen en de gewone glykolen niet, hebben wij verondersteld dat de OH groepen elkander afstooten, en dat, alleen wanneer zij aan verzadigde C-atomen gebonden zijn, zij aan dien drang kunnen gehoor geven, waardoor zij zoo ver mogelijk uit elkander kunnen gaan staan. In ringsystemen kan dat niet, en vooral door den vlakken onverzadigden benzolring worden zij in een zoo gunstig mogelijken stand gedwongen.

Gaan wij uit van het algemeene beginsel, dat gelijke groepen elkander afstooten, en passen wij dit op de actieve wijnsteenzuren eenerzijds en op het anti-zuur anderzijds toe, waarbij wij



Antizuur



Actief-zuur (druivenzuur)

aannemen, dat de COOH-groepen in de eerste plaats die wederzijdsche afstooting zullen ondervinden dan is de stand van OH-groepen in deze stereo-isomeren niet gelijkwaardig. De ligging der OH-groepen ten opzichte van elkander in de actieve zuren (en in het druivenzuur) is dan nml. *gunstiger* dan in het anti-wijnsteenzuur, terwijl de stand der OH-groepen ten opzichte van beide COOH-groepen gelijk is.

Inderdaad heb ik gevonden, dat de invloed op de geleidbaarheid bij de actieve zuren grooter is, dan bij het antizuur, waarmede wij dus een dieper inzicht hebben gekregen in den stand van de mole-

kulen in de ruimte, d.w.z. van het evenwicht der atomen in het molekuul. De *oorzaak* van dit intramolekulaire evenwicht echter, die zich in die afstooting der gelijke groepen uit, moet in de atomen zelve gezocht worden.

Keeren wij nu nog terug tot de α-hydroxyzuren. Wij hebben gezien, dat de invloed op de geleidbaarheid van het boorzuur buitengewoon groot is.

Dit feit schijnt in strijd met de aanname, dat gelijke groepen elkander afstooten, want dan zouden in α-hydroxyzuren, de zuren en de alcoholische OH-groepen zoo ver mogelijk uiteen moeten staan.

Nu is uit het onderzoek der ketozuren echter gebleken, dat wij de CO-groep gedeeltelijk gehydrateerd moeten aannemen; doen wij dit eveneens bij de COOH-groep zelve, dan komt dit overeen met drie hydroxyl-groepen aan één C-atoom en is er dus een veel grootere accumulatie van hydroxyl-groepen en daarmede een veel grootere kans, dat het boorzuur-molekuul gegrepen wordt. Wij begrijpen nu eveneens, waarom deze α-hydroxyzuren in het algemeen zoo buitengewoon gemakkelijk complexe verbindingen vormen en als ionenvangers optreden.

7. Ook het derde, straks genoemde punt, de katalytische werking van de mangaan-verbindingen bij de oxydatie der hydroxyzuren, is een stap vooruit gekomen.

Het is reeds lang bekend, dat de titratie van zuringzuur met kaliumpermanganaat vooral gemakkelijk intreedt in tegenwoordigheid van mangaanzouten en het is gebleken, dat daarbij vooral de mangani-verbindingen, die daarbij intermediair gevormd worden, een rol spelen.

Met Dr. P. E. Verkade heb ik nu kunnen vaststellen, dat alle α-hydroxyzuren mangani-oxyde oplossen, waarbij een sterke donkerbruinkleuring optreedt, terwijl β- en γ-OH-zuren dit verschijnsel niet vertoonen.

Deze kleuring kan evenals de geleidbaarheidsverhooging van het boorzuur als reagens dienen op het α-hydroxyzuur.

Bij verwarming dezer oplossing wordt zij ontkleurd, onder vorming eener mangano-verbinding gepaard met koolzuur-ontwikkeling, terwijl het aldehyd van het zuur met één C-atoom minder dan het oxyzuur in zeer belangrijke hoeveelheid kon worden aangetoond.

Hiermede is een verklaring gegeven van de rol van de mangaan- en van de ferri-verbinding bij deze oxydaties. Of deze methode van oxydatie tegelijkertijd gebezigd kan worden voor de bereiding van aldehyden of van lagere suikers uit hoogere, zal nader moeten worden uitgemaakt.

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt een mededeeling aan over: „*Het gedrag van het uraanhart tegenover electrische prikkeling, volgens proeven van den Heer* M. DEN BOER, *Arts*."

Wanneer een geisoleerd kikvorschhart, volgens KRONECKER doorstroomd, na van het circulatiekalium bevrijd te zijn, gevoed wordt met een uraanhoudende vloeistof (15 mgr. uranylnitraat [1]) 100 mgr. calciumchloride, 200 mgr. natriumbicarbonaat, 7 gram chloornatrium per Liter), zal het automatie, mechanische prikkelbaarheid en kracht van samentrekking weldra op de meest volledige wijze herwinnen. Brengt men in dien toestand tijdens de diastolen electrische prikkels, in den vorm van openingsinductieslagen van matige sterkte, aan, dan zullen aanvankelijk, bij het begin van het uraankloppen, nog op de gewone wijze extrasystolen met hunne opvolgende compensatorische pauzen tot stand komen. Later, wanneer de strooming met uraanvloeistof b.v. 15 min. heeft geduurd en het uraanzout in alle lacunen en tot alle celoppervlakten is doorgedrongen, zal men op een op het juiste tijdstip invallenden prikkel eerst nog een korte pauze, maar ten slotte zelfs geen zweem van werking meer zien volgen. Bij volledigen uraantoestand is de kamer, met het oog op extrasystoles, electrisch onprikkelbaar geworden. De mechanische prikkelbaarheid daarentegen, hoewel iets afgenomen, blijft bestaan. [2])

Vervangen wij de afzonderlijke inductieprikkels door een reeks van opeenvolgende sluitings- en openingsslagen van een sterkte, die in een normaal hart nog juist extrasystolen zou geven, dan geschiedt iets zeer opmerkelijks. Wij verkregen de bedoelde periodieke werking door een spakenrad, met een kleinen electromotor gedreven, de spaken in kwik te doen dompelen, zoodanig, dat de tijd van sluiting van een via kwik en metalen rad geleiden stroom uit een accumulator van 2 volt even lang was als de tijd van geopend zijn. Op die wijze kwamen per minuut ongeveer 500 sluitingen en 500 openingen tot stand, in het geheel 1000 inductieprikkels per minuut verschaffend. Werden zij in een of andere richting door het onder den invloed van uranium normaal pulseerend hart geleid, dan trad,

---

[1]) Winterkikvorschen verlangen 25 mgr., zomerkikvorschen 5 mgr.; hier is een gemiddelde hoeveelheid genomen.

[2]) Verg. over deze verschijnselen samenvattend H. ZWAARDEMAKER, Kalium-ion en hart-automatie. Ned. Tijdschr. v. Geneesk. 1917 I. p. 1174.

in typische gevallen haast zonder latente periode, terstond stilstand in diastole op. Na het verbreken van de prikkeling werkt deze vaak nog eenigen tijd na om de automatie ten slotte plotseling terug te laten keeren met volkomen regelmatige systolen in normaal tempo.

Vergelijkt men hiermee, wat geschiedt, indien men het elektrisch spakenrad met geheel dezelfde stroomsterkte op een door kaliumonttrekking tot volledigen stilstand gebrachte kamer laat werken, dan treft een geheel ander beeld. Het stilstaand hart geraakt in pulsaties van normale hoogte en een tempo, ongeveer gelijk aan dat, wat te voren bij Ringer-doorstrooming bestond. Verbreekt men de spakenradprikkeling dan houden ook de systolen op.

Er is dus een scherpe tegenstelling. Terwijl het van circulatiekalium bevrijde, stilstaande hart door spakenradprikkeling in tijdelijk volmaakt regelmatige klopping wordt gebracht, staakt het uraanhart door dezelfde, even sterke prikkeling zijn geheel natuurlijke beweging. In beide gevallen geldt dit voor den duur der prikkeling of slechts iets langer en in beide gevallen blijft de tonus ongewijzigd.

Het gewone Ringerhart geraakt onder dezelfde omstandigheden èn in tonus èn in woelen. [1])

De zooeven beschreven wisselstroom werd door plotselinge sluitingen en openingen van een primairen stroom tot stand gebracht. In plaats daarvan bezigden wij ook nog een sinusvormigen wisselstroom van ongeveer 1000 volledige perioden per minuut. Zooals van zelf spreekt, moest bij de meer glooiende veranderingen een aanzienlijk sterker batterij in de primaire keten worden geplaatst. Meestal bleken niettemin 8 à 10 Volt voldoende om verwante effecten te bereiken. Als electroden dienden in dit geval niet onpolariseerbare, maar vlakke platina-electroden.

Het met Ringersche vloeistof kloppend hart bood geen bijzonderheden tijdens wisselstroom-doorgang, hoogstens een tonusvermeerdering, tengevolge waarvan de pulsaties iets onvollediger werden.

Het van circulatiekalium bevrijd, stilstaand hart begon tijdens het doorgaan van den sinusoidalen stroom weder regelmatig te kloppen met een systolevorm, een tempo en een tonus gelijk aan die, welke te voren aan het hart waren eigen geweest, toen nog Ringersche vloeistof doorging. Een latente periode en een nawerking waren vaak duidelijk uitgedrukt, meestal waren zij intusschen bij een ongeveer 1 minuut durende prikkeling ternauwernood aanwezig.

Geheel anders het uraanhart. Werden b.v. dezelfde harten, die

---

[1]) Volgens S. Ringer, J. of Physiol. Vol. 4 p. 372 geeft *overmaat* van kalium of rubidium daarentegen hetzelfde faradisatieverschijnsel, dat hier voor het uraanhart beschreven is

terwijl zij stilstonden aan de proeven met sinusoidale prikkeling onderworpen geweest waren, door doorstrooming met een uraanhoudende circulatievloeistof weer aan het kloppen gebracht, dan ziet men bij het inzetten van den stroom plotseling stilstand, die bij het na een minuut verbreken van de sinusoidale prikkeling weer even plotseling voor den normalen rhythmus plaats maakt. Vaak is er ternauwernood latente periode en nawerking. Het komt echter ook voor, dat zich een latente periode tot in maximo van 1 minuut vertoont en een nawerking, die zelfs 2 à 3 minuten kan aanhouden. Men heeft gelegenheid zich tijdens zulk een nastilstand van het behoud der mechanische prikkelbaarheid te overtuigen.

Terwijl in het algemeen het Ringerhart en het kaliumloos doorstroomd hart de zwakke sinusoidale prikkelingen uitmuntend doorstaan, is dit met het uraanhart niet het geval. In de meeste gevallen kan men de minuut-prikkelingen slechts driemaal toepassen, ook al worden intervallen van 5 minuten of meer gelaten. Daarna is het hart reddeloos verloren (blijvende stilstand).

Ook voor den sinusoidalen stroom geldt derhalve: tijdelijke herleving van de pulsaties in het stilstaand hart vrij van circulatie-kalium, bedwinging der pulsaties in het onder den invloed van uranium kloppend hart.

Geheel overeenkomstige proeven kunnen met den constanten stroom plaats hebben.

Een normaal kloppend Ringerhart ondervindt van insluipende zwakke stroomen, met onpolariseerbare electroden toegeleid, slechts geringen invloed. Voert men de stroomsterkte echter tot 3 m.A. ongeveer op, dan wordt tijdens het doorgaan van den stroom de tonus belangrijk grooter en openbaart zich in het aanhoudend samengetrokken hart een reeks van snelle woelingen. Na stroomverbreking komt het onder plotselinge verslapping tot een pauze, die het uiterlijk heeft van een compensatorische pauze na extrasystole.

Een door onttrekking van circulatiekalium stilstaand hart hervat onder den invloed van een constanten stroom van 1 à 3 m.A. oogenblikkelijk zijne pulsaties, om even snel na verbreking van den stroom weer tot rust te komen.

Heeft men het aldus geprikkelde of ook een geheel versch hart na kaliumonttrekking wederom door uraanhoudende RINGER'sche vloeistof tot regelmatig, volmaakt kloppen gebracht en dit zoolang voortgezet, dat met middelmatig sterke prikkels geen extrasystolen meer tot stand komen, dan zal de geleidelijke doorvoering van een constanten stroom van $^1/_2$ à 3 m.A. terstond volledigen stilstand in verslapten toestand brengen. Ook nu weer hervatting der volmaakt

normale systolen na stroomverbreking. Alleen bij overdoseering van de stroomsterkte komt tonustoename voor. Om de zeer treffende breideling der kloppingen waar te nemen zonder eenige verdere nevenwerking is het derhalve noodig: 1°. af te wachten, totdat op inductieprikkels van matige sterkte geen extrasystolen meer volgen; 2°. geen grooter stroomsterkte aan te wenden dan in het individueele hart juist noodig blijkt.

De stroomrichting is onverschillig. Zoowel, wanneer de stroom van basis naar punt, als wanneer die van punt naar basis gaat, in beide gevallen heeft hetzelfde plaats. Herhaalde en te sterke of te langdurige prikkelingen vernielen het hart. De pulsaties worden kleiner en zeldzamer, de mechanische prikkelbaarheid zinkt en verdwijnt.

Ten vierde male alzoo vinden wij tegenstelling tusschen den toestand van kaliumlooze doorstrooming en den uraantoestand: hervorming der klopping door electriseering in het eerste geval, inhibitie der bestaande normale systolen in het tweede.

Vroeger werd door mij [1]) een antagonisme gevonden tusschen kalium en uranium, in dien zin, dat de beide elementen elkanders werkingen van uit de circulatievloeistof uitgeoefend, opheffen. Dit antagonisme bestond voor het hart, den vaatwand, de gecurariseerde spier [2]), de nier [3]). Wat de hartautomatie betreft, bleek ook de radium-, resp. mesothoriumbestraling (door glas of mica heen) aan het uranium antagonist te zijn. Nu is het ten slotte ook de electriciteit in impulsieven, sinusoïdaal periodieken of continueelen vorm, welke tegenover het uranium, in een doorstroomingsvloeistof aangebracht, geplaatst mag worden. Ook zij doet de herstellende werking van het uranium teniet. Anderzijds werkt de electriseering op het kaliumloos doorstroomd hart gelijk het kalium en gelijk de bestraling. Kalium-bestraling met β-stralen (en γ-stralen) en aangehouden electrische prikkeling, in welken vorm ook, blijken alzoo in menig opzicht overeenkomstige physiologische werkingen te hebben.

De physiologische werkingen, waarop ik hier het oog heb, zijn de volgende.

Een hart zonder circulatiekalium herneemt zijne kloppingen.

---

[1]) H. Zwaardemaker, K. Akad. Amsterdam Zitt.versl. v. 24 Febr. 1917, Deel 25 p. 1096.

[2]) I. Gunzburg. Congres April 1917 's Hage.

[3]) H. J. Hamburger, mondelinge mededeeling, verg. overigens Hamburger en Brinkman. K. Akad. Amsterdam Zitt.versl. v. 26 Jan. 1917, waarin de vervangbaarheid van kalium door uranium, wat de permeabiliteit van de nier betreft, werd aangetoond.

1°. door kalium [1]),

2°. door bestraling, die tot dusverre slechts is onderzocht geworden in een vorm, waarin aan het weefsel negatieve ladingen worden meegedeeld [2]),

3°. door electriseering.

Een regelmatig kloppend uraanhart wordt bedwongen:

1°. door kalium,

2°. door bestraling [3]),

3°. door electriseering.

Aan uraan zijn antagonist, mits de doseering van beide factoren juist is gekozen [4]):

1°. kalium,

2°. bestraling,

3°. electriseering.

Over vaguswerkingen in al die gevallen zie een artikel in de Arch. néerl, de physiologie [5]). Waarschijnlijk spelen zij in het nu beschrevene geen rol.

Scheikunde. — De Heer F. M. JAEGER doet, mede namens den Heer B. KAPMA, eene mededeeling over: *„De meting van het electrisch geleidingsvermogen van vloeistoffen bij hoogere temperaturen".*

(Deze mededeeling zal niet in het Zittingsverslag worden opgenomen).

---

1) Ook door andere radioactieve elementen H. ZWAARDEMAKER en T. P. FEENSTRA. K. Akad. Amst. Zitt.versl. v. 30 Sept. 1916. Deel 25 p. 517.

2) H. ZWAARDEMAKER, C. E. BENJAMINS en T. P. FEENSTRA, Ned. Tijdschrift v. Geneesk. 1916 II p. 1923.

3) H. ZWAARDEMAKER. Congres 's Hage April 1917.

4) H. ZWAARDEMAKER. K. Akad. Amsterdam Zitt.versl. van Maart 1917.

5) H. ZWAARDEMAKER en J. W. LELY, Arch. néerl. de physiol. t. 1. p. 745. 1917.

Dierkunde. De Heer WEBER biedt eene mededeeling aan van den Heer C. J. VAN DER HORST: „*De voorhersenen der Synbranchidae.*"

(Mede aangeboden door den Heer BOLK).

De Synbranchidae onderscheiden zich van alle andere Teleostei door een secundaire vergroeiing der beide voorhersenhelften.

Onder het zeer rijke materiaal in het Centraal Instituut voor Hersenonderzoek te Amsterdam aanwezig, en waarin bijna alle onderorden der Teleostei vertegenwoordigd zijn, vond ik wel meerdere soorten, waarbij de voorhersenhelften geheel tegen elkaar gedrukt liggen, maar een vergroeiing vindt hier niet plaats. Alleen bij een der drie aldaar aanwezige seriën van Hippocampus zijn de beide voorhersenhelften in de mediaanlijn, dorsaal van de commissura anterior gedeeltelijk met elkaar vergroeid. Bij dit exemplaar moet men dit echter opvatten als een abnormaliteit veroorzaakt door de aanwezigheid van parasieten in de hersenholte, waardoor de voorhersenen geheel van vorm veranderd zijn.

Van de onderorde der Synbranchii kon ik de hersenen van Monopterus albus (Zuiew), mij toegezonden door Dr. SUNIER te Batavia en van Synbranchus marmoratus Bl., die ik uit het Aquarium van N. A. M. te Amsterdam verkreeg, onderzoeken. De hersenen dezer visschen waren gesneden in seriën van coupes van 20μ dikte, behandeld volgens de WEIGERT-PAL methode en nagekleurd met parakarmijn.

Monopterus en Synbranchus stemmen nauwkeurig in den bouw der hersenen met elkaar overeen, waarop ik reeds eerder gewezen heb [2]). De vergroeiing der beide voorhersenhelften is hier dus geen abnormaliteit zooals bij het eene hierboven vermelde exemplaar van Hippocampus, maar ze is een typisch kenmerk voor de familie der Synbranchidae en in geval de vergroeiing ook bij Amphipnous voorkomt, zelfs voor de geheele onderorde der Synbranchii.

De uitwendige vorm der voorhersenen.

De fila olfactoria verzamelen zich tot een korten nervus olfactorius, die een vrij scherpe grens met den bulbus vormt.

Evenals bij de meeste Teleostei zijn de bulbi olfactorii bij

Monopterus en Synbranchus zittend; een verlengde tractus olfactorius is niet aanwezig.

Naar achteren toe nemen de in verhouding tot de voorhersenen vrij aanzienlijke bulbi geleidelijk in omvang af, naarmate de voorhersenen grooter worden. Aan de mediane zijde zijn ze door een diepe groeve van de voorhersenen gescheiden. Terwijl deze groeve zich bij de meeste Teleostei met zittende bulbi ook over den dorsalen en lateralen kant van den bulbus uitstrekt, waardoor dus de voorste punt der voorhersenen in de ventrikelholte boven de bulbi uitsteekt, is dit bij de Synbranchidae niet het geval; de voorste punt der voorhersenen is reeds met den bulbus vergroeid.

Op deze grens tusschen den bulbus en de voorhersenen is het ependym, dat het dak der voorhersenen vormt, aan de dorsale en laterale zijde van den bulbus vastgehecht, terwijl de plaats van aanhechting aan de mediale zijde iets voor deze grens op den bulbus ligt (zie fig. 2). Behalve een kleine plooi aan de voorzijde gevormd, ligt het ependymdak als een dun vlies vlak over de geheele voorhersenen heen. Aan de ventro-laterale zijde der hemisphaeren in de fissura endorhinalis (niet lateraal hiervan, zooals bij vele andere Teleostei) is de tela choreoidea vastgehecht en gaat het dakependym over in het subventriculaire ependym, dat over de hemisphaeren zelve heentrekt.

De fissura endorhinalis is zeer diep ten gevolge van de sterke ontwikkeling van het laterale deel der voorhersenen (tuberculum laterale en tuberculum posterius van Sheldon (6). Evenals Sheldon (6) dat voor den karper beschrijft, wijkt deze fissuur ook bij Monopterus op de hoogte van den sulcus ypsiliformis vrij sterk in laterale richting uit. Van de ventrale zijde gezien heeft de fissura endorhinalis daardoor den vorm van twee halve bogen, die een stompen hoek met elkaar vormen. De voorste hiervan begrenst het tuberculum laterale, de achterste het tuberculum posterius.

Niet alleen latero-ventraal maar ook caudaal is het tuberculum posterius sterk ontwikkeld evenals het mediane deel der voorhersenen. Het caudale gedeelte bedekt bij deze visschen dan ook een groot deel van den thalamus. Een gevolg hiervan is, dat de achterpunt van het velum transversum in plaats van naar achteren naar voren is gericht (fig. 2). Terwijl gewoonlijk het epiphysebed (Zirbelpolster) op het ependymdak der voorhersenen ligt, ziet men hier juist het omgekeerde; het sterk geplooide epiphysebed wordt bedekt door het naar achteren gebogen ependymdak der voorhersenen.

Iets achter het midden van de hemisphaeren, dus vrij ver frontaal, begint de sulcus ypsiliformis van Goldstein (1) op de plaats, waar de

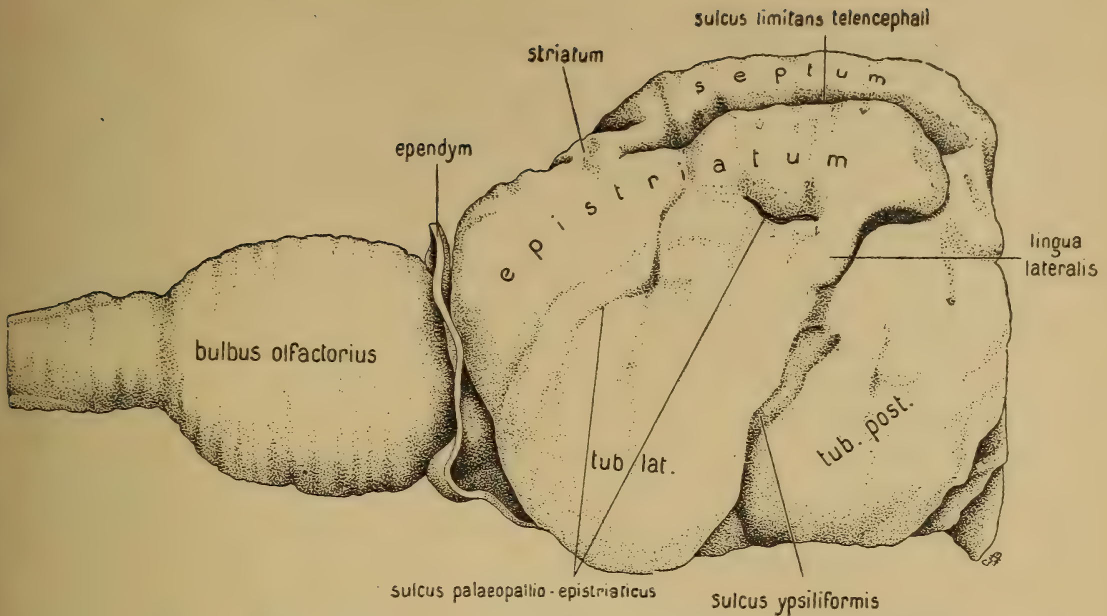


Fig. 1. Monopteus albus. Wasmodel der voorhersenen. Laterale zijde.

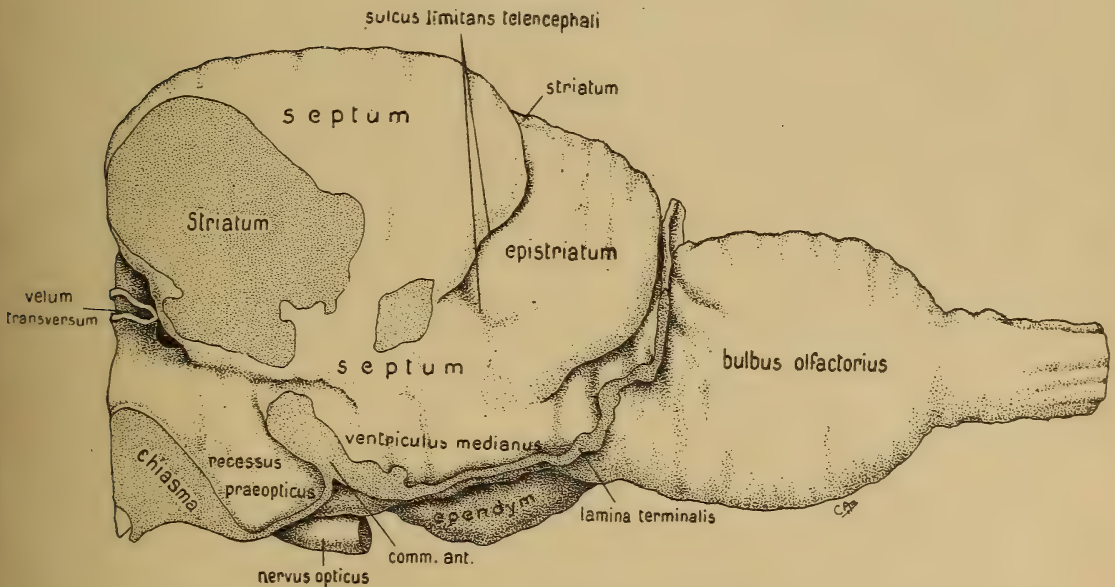


Fig. 2. Monopterus albus. Wasmodel der voorhersenen. Mediane zijde.

fissura endorhinalis den zooeven genoemden stompen hoek vormt (fig. 1). De hier zeer diepe sulcus gaat aanvankelijk loodrecht naar boven, maar buigt later iets in caudale richting. Evenals bij Cyprinus, volgens de beschrijving van SHELDON, splitst de groeve zich daarna in tweeën. De beide groeven, die hierdoor ontstaan, loopen langs de

geheele dorso-laterale zijde der hemisphaeren. Ze vormen de grens tusschen het laterale deel der voorhersenenen, het palæopallium, (tuberculum laterale en tuberculum posterius) en het dorsaal daarvan gelegen epistriatum. Terecht kan men deze beide groeven tezamen dus den sulcus palæopallio-epistriaticus noemen, zooals die bij Thynnus door KAPPERS en THEUNISSEN (5) is beschreven.

Het achterste deel dezer groeve is zeer diep en nauw; de grens tusschen het palaeopallium en het epistriatum is daar dus scherp te trekken. Dit gedeelte loopt ongeveer in fronto-caudale richting. Naar voren toe wordt de groeve steeds ondieper en breeder. Ze buigt dan in fronto-ventrale richting om en bereikt steeds meer verflauwend de fissura endorhinalis aan de voorzijde der hemisphaeren.

Dorsaal van dezen sulcus palaeopallio-epistriaticus ligt een lichaam, dat ik voor het epistriatum houd (het primordium hippocampi van SHELDON). Althans het door diepe groeven nauwkeurig omgrensde achterste deel hiervan stemt geheel in vorm overeen met het epistriatum van Gadus, Silurus enz. zooals dat door KAPPERS beschreven is. Zoo vertoont het duidelijk een in den sulcus ypsiliformis afdalende lingua lateralis evenals een naar achteren uitstekende lingua posterior. Deze laatste is vooral bij Synbranchus duidelijk (fig. 6). Dit deel ontvangt ook secundaire reukvezels van den tractus olfactorius medialis pars lateralis evenals het caudaal van den sulcus ypsiliformis gelegen laterale deel der hemisphaeren. Bij dit zeer opvallende deel van het epistriatum sluit zich een voorste deel aan, dat door een smalle strook daarmee verbonden is, die eenigszins dieper ligt, zoodat men ook kan zeggen, dat het door een breede ondiepe groeve er van gescheiden is. Met den microscoop bezien gaan beide deelen in deze plaatselijke vernauwing onmerkbaar in elkaar over. Ik meen dan ook, dat ook dit voorste deel tot het epistriatum gerekend moet worden. Evenals het caudale deel is het nauw verbonden met het palaeopallium. Beide ontvangen secundaire reukvezels van den tractus olfactorius lateralis. Daarentegen is het vrij scherp gescheiden van het striatum, waar het als een kap over heen ligt.

Het epistriatum wordt aan de mediane zijde begrensd door den sulcus limitans telencephali, die door SHELDON beschreven is en die de grens vormt tusschen zijn corpus praecommissurale (het septum) en zijn primordium hippocampi (het epistriatum) (fig. 1, 3, 4, 5, 6). Deze sulcus is bij Monopterus zeer nauw en diep, zooals uit de figuren 3, 4 en 5 blijkt, waardoor vooral het achterste deel van het epistriatum, de lingua posterior, scherp afgescheiden wordt van de overige deelen der hemisphaeren. Bij Synbranchus is de sulcus niet zoo diep, maar dit is vergeleken met Monopterus van secun-

dairen aard. Hier en daar is bij Synbranchus namelijk een reeks van ependymcellen te zien, gelegen tusschen het epistriatum en het septum op dezelfde plaats, waar bij Monopterus de sulcus limitans diep in de hemisphaeren insnijdt. Hieruit blijkt dat de sulcus limitans telencephali ook bij Synbranchus in denzelfden vorm als bij Monopterus aanvankelijk aanwezig is, maar later dichtgroeit op een dergelijke wijze als bij het achterste deel van het centraalkanaal van het ruggemerg, waar alleen een septum ependymale overblijft. De sulcus is dan slechts door een zeer flauwe groeve aangeduid.

Bij Cyprinus, bij welken visch SHELDON deze groeve beschreven heeft, loopt de sulcus limitans geheel aan de mediane zijde der hemisphaeren en slechts aan zijn caudaal einde komt hij een weinig te voorschijn uit de smalle ventrikelholte, die de beide voorhersenhelften scheidt; ze ligt dan aan de dorso-mediane zijde der hemisphaeren. Bij het meerendeel der Teleostei, die ik hiervoor nakeek, is de groeve op dezelfde plaats als bij den karper te vinden. Bij de Synbranchidae evenwel is het verloop van den sulcus limitans geheel gewijzigd door de geweldige ontwikkeling van het septum. Dit lichaam bedekt bij de meeste Teleostei den geheelen medianen wand der hemisphaeren ventraal van den sulcus limitans. Terwijl het aan de frontale zijde der voorhersenen slechts geringen omvang heeft en alleen de ventrale helft van den medianen wand der voorhersenhelften inneemt, breidt het zich naar achteren steeds meer in dorsale richting uit en vormt ten slotte de geheele mediane zijde der hemisphaeren.

Bij Monopterus ligt het frontale einde van den sulcus limitans op dezelfde plaats als bij andere Teleostei, dus ongeveer ter halver hoogte van den medianen wand der hemisphaeren. Van hier loopt deze groeve een weinig caudaalwaarts, maar maakt dan een scherpen bocht en gaat in dorso-frontale richting verder naar de bovenzijde der voorhersenen. (Fig. 2). Hier buigt de groeve langzamerhand in caudale richting om en loopt dan ongeveer evenwijdig aan de mediaanlijn naar achteren. (Fig. 1).

Dit verloop van den sulcus limitans wordt, zooals reeds gezegd is, veroorzaakt door de geweldige uitbreiding van het septum. Het frontale uiteinde van dit lichaam neemt evenals bij Cyprinus de ventrale helft van de mediane zijde der hemisphaeren in. Maar het grootste deel ervan heeft zich sterk in dorsale richting uitgebreid. De geheele mediane zijde der hemisphaeren en een deel van den dorsalen kant worden er door ingenomen. Ook strekt het zich daar nog iets naar voren uit, het striatum bedekkend, waardoor de sulcus limitans in dorso-frontale richting wordt omgeknikt. (Fig. 2).

Deze groei in dorsale richting verklaart ook, dat de sulcus limitans zoo buitengewoon diep in de voorhersenen insnijdt. Deze groeve zet zich ook over de achterzijde van de voorhersenen voort en vormt daar caudaal van het epistriatum de grens tusschen het septum en het tuberculum posterius.

Bij vele Teleostei wordt een groot deel van de oppervlakte der hemisphaeren gevormd door het corpus striatum. Kappers (4) beschrijft dit o.a. voor Gadus en Hippoglossus. Daarentegen is bij de Synbranchidae het corpus striatum bijna geheel van de oppervlakte verdrongen, doordat vanaf de mediane zijde het septum en vanaf de laterale zijde het epistriatum er overheen zijn gegroeid. Slechts een klein deel van het striatum komt aan de oppervlakte te voorschijn en wel aan de dorsale zijde der hemisphaeren lateraal van dė voorste punt van het septum.

Zooals reeds in het begin van dit artikel is gezegd, zijn de voorhersenen van Monopterus en Synbranchus vooral merkwaardig, doordat de beide hemisphaeren voor een groot gedeelte met elkaar vergroeid zijn. (Fig. 2).

Goldstein noemt de ventrikelholte dorsaal en lateraal van de beide hemisphaeren den ventriculus lateralis en de spleet tusschen de voorhersenhelften den ventriculus medianus. Deze namen kunnen zeer geschikt ook hier gebruikt worden, nu beide ventrikeldeelen door de vergoeiïng gescheiden zijn. Ventraal van de vergroeiïng tusschen de beide hemisphaeren ligt dan de ventriculus medianus, want niettegenstaande de vergroeiïng is toch bij deze visschen de mediane ventrikel steeds duidelijk zichtbaar, doordat de voorhersenhelften aan den ventralen kant boven de lamina terminalis en de commissura anterior altijd iets van elkaar wijken. Achter de commissura anterior staat de mediane ventrikel in verbinding met den recessus praeopticus, terwijl aan de frontale pool der voorhersenen de laterale en de mediane ventrikel communiceeren. Overigens zijn beide ventrikels geheel gescheiden ook in het frontale deel der voorhersenen. Hier liggen de beide voorhersenhelften nauw tegen elkaar aangedrukt; elke deuk in de eene zijde wordt opgevuld door den anderen kant en dikwijls ziet men een bloedvat van den eenen naar den anderen kant gaan (fig. 3). Plaatselijk zijn ook hier de beide helften meermalen met elkaar vergroeid; iets grooter is zulk een vergroeiïng direct caudaal van den knik in den sulcus limitans (fig. 2).

De caudale deelen der beide voorhersenhelften zijn geheel met elkaar vergroeid. De frontale grens van deze vergroeiïng is niet constant. Bij Monopterus loopt zij anders dan bij Synbranchus;

hoogstwaarschijnlijk zal ze ook individueel niet vaststaan. En dit is niet te verwonderen gelet op de plaatselijke vergroeiïngen, die ook in het frontale deel te vinden zijn. Daarentegen is de grens achter het niveau van de commissura anterior scherp getrokken (fig. 2).

Tusschen de beide voorhersenhelften aan den dorsalen kant bevindt zich een diepe groeve, die doordringt tot daar, waar de hemisphaeren tegen elkaar aan liggen of met elkaar verbonden zijn. Deze groeve wordt naar achteren toe steeds ondieper en flauwer en verdwijnt ten slotte geheel (vergelijk de fig. 3—6).

De vergroeiïng der hemisphaeren is niet van oppervlakkigen aard; ze gaat gepaard met diepgrijpende veranderingen in de ligging der kernen en in het verloop der vezelbanen. Een deel der vezels toch, die bij andere visschen in de commissura anterior kruisen, doet dit hier boven den ventriculus medianus. De geringe omvang van de commissura anterior dezer visschen vergeleken met die van andere Teleostei wordt hierdoor duidelijk.

Ik wil erop wijzen, dat het een algemeen verschijnsel is, dat een deel eener commissuur meer dorsaal kruisen kan, indien daarvoor een geschikt commissuurbed aanwezig is (men denke aan de ontwikkeling van het psalterium en van den balk). Ook in deze gevallen wordt de ventrale kruising geringer.

De kernen en banen der voorhersenen.

De kernen en banen der voorhersenen zijn reeds meermalen en vooral door Sheldon zeer uitvoerig en nauwkeurig beschreven. Het is dan ook niet mijn bedoeling om alle hier opnieuw na te gaan, te meer omdat reeds bij de bespreking van den uitwendigen vorm de ligging der kernen ter sprake is gekomen. Slechts wil ik hier enkele banen, die in haar verloop van het normale type afwijken, benevens het corpus striatum, dat door de andere deelen der voorhersenen bijna geheel van de oppervlakte is verdrongen, nader bespreken.

Vooraan in het telencephalon komt het corpus striatum over een geringen afstand aan den medio-dorsalen kant der hemisphaeren te voorschijn tusschen het septum en het epistriatum (fig. 1). Door de ontwikkeling van het septum wordt het verder caudaal geheel van de oppervlakte verdrongen. Het heeft dan een eivormige gestalte, waardoor dus het septum in een dwarscoupe door dit gebied in het midden het smalst is (fig. 3). Verder caudaal wordt het striatum steeds breeder; het breidt zich verder in mediane richting uit, de

Fig. 3. Monopterus albus.

Fig. 4. Monopterus albus.

beide septa verdringend. Deze uitbreiding der striata gaat zoover, dat beide ongeveer in het niveau van de achtergrens van de commissura anterior met elkaar over de mediaanlijn heen vergroeien, waardoor dus het septum in een dorsaal en een ventraal deel gesplitst wordt (fig. 4). Men kan dan een mediaan en twee laterale deelen aan het vergroeide striatum onderscheiden.

Verder caudaal zondert het mediane deel der striata zich min of meer van de laterale deelen af. Deze afscheiding is bij Synbranchus verder doorgevoerd dan bij Monopterus, zooals ook bij den eerste de geheele vreemde ontwikkeling der voorhersenen in een verder stadium is gekomen dan bij den laatste. Hierop is reeds gewezen bij de bespreking van den sulcus limitans telencephali. Ditzelfde wordt ook duidelijk bij de beschouwing van het caudale einde der striata.

Bij Monopterus is het striatum steeds door een deel van het septum van den ventriculus medianus en den recessus praeopticus gescheiden. De laterale deelen der striata strekken zich evenver cau-

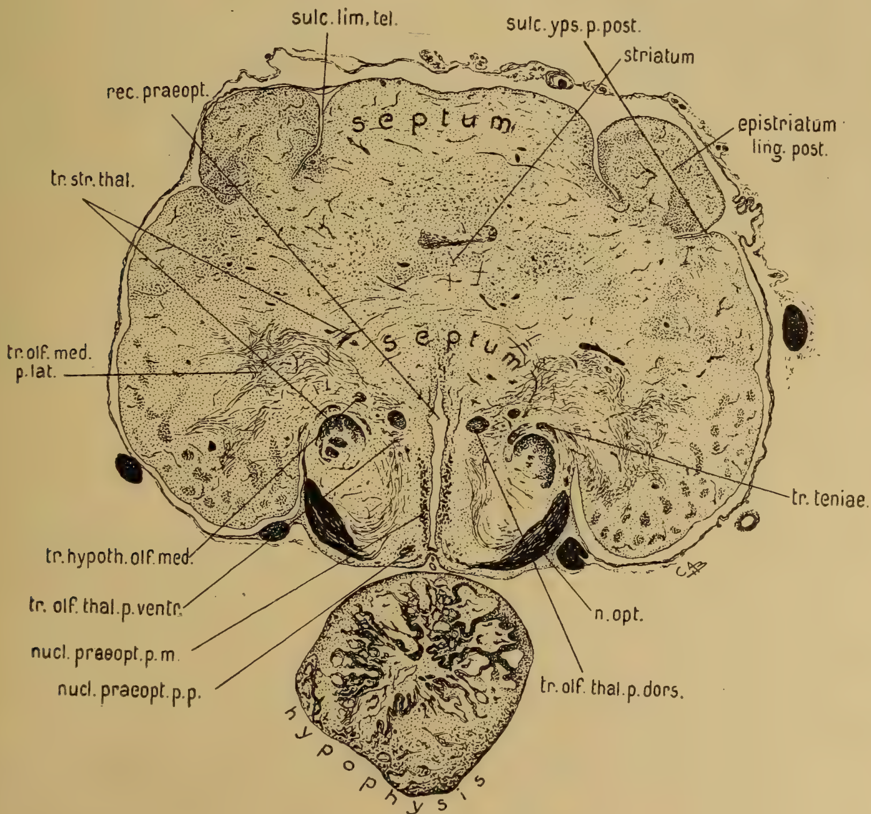


Fig. 5. Monopterus albus.

daal uit als het mediane deel; in de serie van coupes ziet men dus het striatum in zijn geheel tegelijkertijd verdwijnen en aan den achterkant wordt het door het septum en de laterale deelen der voorhersenen, die hier samenkomen, bedekt.

Bij Synbranchus daarentegen verdringt het striatum in het midden het ventrale deel van het septum, zoodat direct dorsaal van den

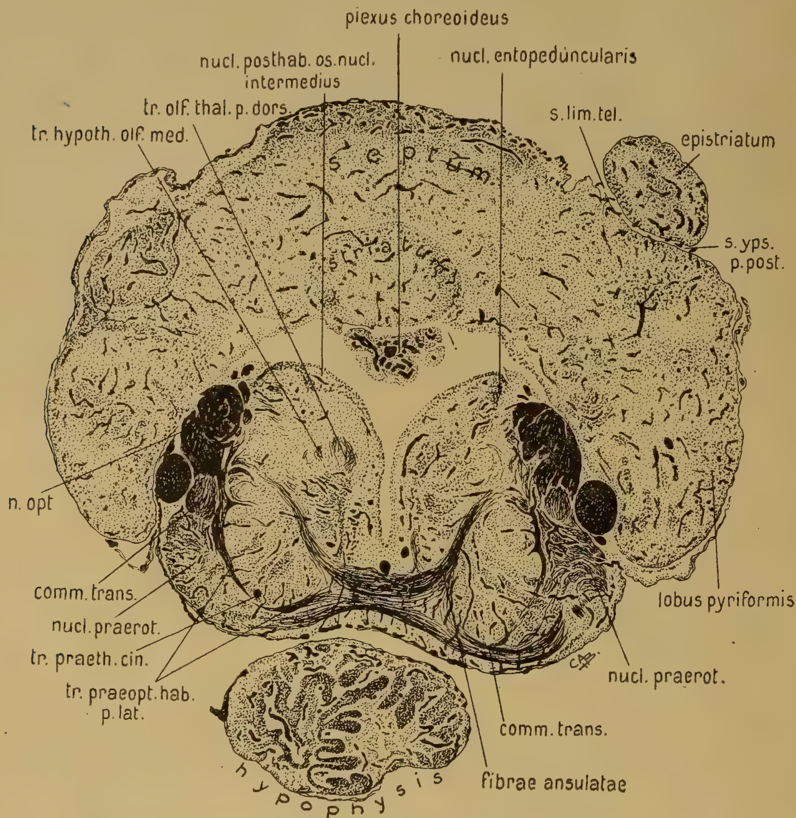


Fig. 6. Synbranchus marmoratus.

recessus praeopticus het striatum ligt (fig. 6). Dit mediane deel der striata strekt zich ook verder in caudale richting uit dan de laterale deelen. Aan den achterkant der voorhersenen wordt het striatum niet geheel omgeven door andere deelen der voorhersenen, hoewel het dorsaal ervan liggende septum zich iets verder caudaalwaarts uitstrekt.

Van de voorhersenbanen vraagt in de eerste plaats de tractus olfactorius onze aandacht.

De laterale reukstraling (tractus olfactorius lateralis) ligt geheel normaal bij de fissura endorhinalis. Ze zendt haar vezels in het laterale reukgebied, de area olfactoria lateralis van Kappers en

THEUNISSEN (5). In het niveau van den sulcus ypsiliformis is deze reukstraling geheel verdwenen. Het wil mij dan ook voorkomen, dat bij de Synbranchidae alleen dat gedeelte van het laterale reukgebied, dat frontaal van den sulcus ypsiliformis ligt, door den tractus olfactorius lateralis van reukvezels wordt voorzien. Volgens SHELDON krijgen bij de Cyprinidae ook de nucleus piriformis en de nucleus taeniae vezels van de laterale reukstraling.

In den tractus olfactorius medialis kan ik drie bundels onderscheiden. Een hiervan, een merglooze, verbindt het septum met den bulbus en is waarschijnlijk dezelfde, die SHELDON als tractus olfactorius ascendens beschrijft.

De zeer kleine tractus olfactorius medialis pars medialis wijkt in zijn verloop niet af van dien bij Cyprinus, daarentegen wel de zeer dikke, merghoudende tractus olfactorius medialis pars lateralis. Volgens SHELDON (6), KAPPERS (4), GOLDSTEIN (1) e.a. kruist deze bundel althans voor verreweg het grootste deel bij de Teleostei in de commissura anterior. Bij Synbranchus en Monopterus is echter van deze kruising niets te vinden. De tractus loopt hier tot aan de commissura anterior iets in laterale en dorsale richting en dringt dan tusschen de verschillende bundels van den tractus strio-thalamicus door (fig. 4). Iets lateraal hiervan gekomen, dus dorsaal van de fissura endorhinalis, lost de bundel zich op in een dicht netwerk van vezels, dat ongeveer op de grens van den nucleus piriformis, het striatum en het ventrale deel van het septum ligt (fig. 5). De vezels van dit netwerk verspreiden zich daarna in den nucleus piriformis en den nucleus taeniae, die hier overigens niet scherp van elkaar zijn te onderscheiden, en verder in het caudale deel van het epistriatum. Dit gebied, caudaal van den sulcus ypsiliformis, wordt dus alleen door het laterale deel van de mediane reukstraling van reukvezels voorzien.

Zeer weinig caudaal van de plaats, waar de tractus olfactorius medialis pars lateralis zich in het zooeven genoemd netwerk oplost, verzamelen zich uit den nucleus piriformis de merghoudende vezels van de commissura olfactoria internuclearis door GOLDSTEIN beschreven en door SHELDON als een merglooze bundel onder den naam van tractus olfactorii mediales partes laterales. Deze vezels kruisen, tot een stevigen bundel vereenigd, in het achterste deel van de commissura anterior (fig. 4). Het is mogelijk, dat in dezen bundel nog eenige kruisende vezels van den tractus olfactorius medialis pars lateralis liggen; met volkomen zekerheid kon ik dit niet uitmaken.

In verband met de vergroeiing der beide voorhersenhelften met

elkaar is het verloop van een deel van den zoogenaamden tractus strio-thalamicus zeer merkwaardig. Het grootste deel der vezels, die dezen bundel samenstellen, verzamelt zich evenals bij alle Teleostei uit bijna alle deelen der voorhersenen en loopt na ten deele in de commissura anterior gekruist te zijn mediaan van de fissura endorhinalis naar de tusschenhersenen. Uit het achterste deel van het epistriatum, de lingua posterior, verzamelen zich echter een groot aantal merghoudende vezels tot een dikken bundel, die iets verder frontaal in het striatale deel van de vergroeiing tusschen de hemisphaeren kruist (fig. 4). Na de kruising loopt deze bundel in het dorso-laterale deel van het striatum nog iets verder naar voren. Ongeveer ter hoogte van de voorste punt van de commissura anterior buigt deze bundel zich rechthoekig in ventrale richting om en vereenigt zich dan met het overige deel van den tractus strio-thalamicus.

De voorhersenen der Synbranchidae zijn daarom zoo merkwaardig, omdat ze als het ware het eindstadium vormen in de ontwikkelingsreeks van de voorhersenen der Ganoiden en Teleostei.

Het septum toch vormt volgens Sheldon oorspronkelijk het ventro-mediane deel der voorhersenen. Bij Polypterus, die het beginstadium vormt in deze ontwikkelingsreeks, ligt dit deel nog op zijn oorspronkelijke plaats. Geleidelijk aan groeit nu het septum aan de mediane zijde langs het daarboven liggende striatum heen, waardoor het striatale deel van den ventrikelwand steeds meer beperkt wordt. Gaat dit proces nog verder, dan verdwijnt het striatum geheel van den ventrikelwand en vormt de sulcus limitans telencephali de grens tusschen het septum en het dorsale deel der voorhersenen, het epistriatum. Aan het caudale einde der voorhersenen is dit proces verder gevorderd dan aan het frontale einde; de sulcus limitans ligt dan ook vooraan meer aan den medianen kant, achteraan aan den dorso-medianen kant der hemisphaeren. Bij de Synbranchidae bereikt het septum de dorsale zijde der voorhersenen geheel, waardoor het epistriatum op zijde wordt gedrongen en de sulcus limitans aan den dorsalen of zelfs dorso-lateralen kant der hemisphaeren komt te liggen.

Ook de vergroeiing der voorhersenhelften kan men als een eindstadium in de ontwikkeling beschouwen. Bij de Ganoiden staan de beide hemisphaeren wijd van elkaar; de ventriculus medianus is hier breed. Ook bij primitieve Teleostei, zooals Salmo, is dit het geval. Bij de Teleostei naderen de voorhersenhelften steeds meer tot elkaar en bij de meeste Acanthopterygii liggen ze vlak tegen elkaar aan; de ventriculus medianus is slechts geopend in het ventrale deel

boven de lamina terminalis en boven de commissura anterior. Bij de Synbranchidae zijn de hemisphaeren, althans wat haar caudale helft betreft, bijna geheel met elkaar vergroeid en van den ventriculus medianus blijft slechts een smalle spleet ventraal van deze vergroeiing over.

AANGEHAALDE LITERATUUR.

1. GOLDSTEIN, KURT. Untersuchungen über das Vorderhirn und Zwischenhirn einiger Knochenfische. Arch. f. mikr. Anat. u. Entw. Bd. 66. 1905.

2. HORST, C. J. VAN DER. Dié motorische Kerne und Bahnen in dem Gehirn der Fische. etc. Tijdschrift d. Ned. Dierkundige Vereeniging. 1917.

3. KAPPERS, C. U. ARIËNS. The structure of the teleostean and selachian brain. Journ. Comp. Neur. Vol. 16 1906.

4. KAPPERS, C. U. ARIËNS. Die Furchen am Vorderhirn einiger Teleostier. Anat. Anz. Bd. 40. 1911.

5. KAPPERS, C. U. ARIËNS und W. F. THEUNISSEN. Die Phylogenese des Rhinencephalons, des Corpus striatum und der Vorderhirncommissuren. Folia Neurobiologica. Bd. I. 1908.

6. SHELDON. R. E. The olfactory tracts and centers in Teleosts. Journ. Comp. Neur. Vol. 22. 1912.

Scheikunde. — De Heer J. BÖESEKEN biedt een mededeeling aan van den Heer H. J. WATERMAN, over: *„Amygdaline als voedsel voor Fusarium".*

(Mede aangeboden door den Heer HOLLEMAN).

Een amygdalineoplossing in leidingwater, die tevens anorganische zouten als NH_4NO_3, KH_2PO_4 en $MgSO_4$ bevatte, bleef in September 1916 gedurende eenigen tijd in het laboratorium bij kamertemperatuur aan de lucht staan. Na 18 dagen werd spontane infectie waargenomen. Er bevond zich op de vloeistof een witte vlokkige myceliummassa, waaronder een rose gekleurde ondergrond.

Van dit mycelium werd uitgestreken op een moutagarplaat en bij kamertemperatuur gecultiveerd. Na 24 uur had al groei plaats gevonden, na 2×24 uur was vlokkig mycelium gevormd, terwijl nog 24 uur later zeer krachtige ontwikkeling werd waargenomen. Een witte vlokkige myceliummassa was toen zichtbaar, terwijl op de plaat zelf geel- en roodkleuring te bemerken was. De roode kleur was vooral dáár het sterkst, waar bij het uitstrijken de platinadraad in aanraking met den voedingsbodem was geweest.

Den volgenden dag (na 4×24 uur) was de geheele glasdoos gevuld met wit mycelium.

De microscopie van de aldus geïsoleerde schimmelsoort wees, vooral wegens de aanwezigheid van sikkelvormige meercellige sporen, op *Fusarium*.

Zooals op grond van de wijze van isoleeren te verwachten was, kwam deze *Fusarium*soort op voedingsbodems van de samenstelling: leidingwater, al of niet gestold met agar, 2 % amygdaline, 0,15 % NH_4NO_3, 0,15 % KH_2PO_4, 0,1 % gekristalliseerd magnesiumsulfaat, tot ontwikkeling.

Op amygdaline-agar groeide *Fusarium* als wit vlokkig mycelium, terwijl de agarplaat in hoofdzaak geel gekleurd werd. Vooral op dezen voedingsbodem trad de vorming van sikkelvormige sporen sterk op den voorgrond.

Eenige dagen later was de gele kleur reeds in hoofdzaak van geel in rood overgegaan, terwijl het mycelium ineengeschrompeld was. Dit laatste vond trouwens ook plaats bij het cultiveeren op moutagar.

De gevormde roode kleurstof van de amygdalineplaat loste niet in kokend water op. Met zoutzuur werd de kleurstof geel, met natriumhydroxyde, ammoniak of soda roodviolet en omgekeerd. De kleurstof werkte dus als indicator.

Verder werd opgemerkt, dat de infectie met *Fusarium* ook optrad bij amygdalineoplossingen, waarop eerst *Aspergillus niger* bij 34° tot ontwikkeling was gekomen.

Twaalf dagen na enting met *Aspergillus niger* bevrijdde ik de betreffende amygdalineoplossingen van de hoofdmassa der schimmeldeeltjes. De heldere oplossingen werden daarna bij kamertemperatuur in met horlogeglas bedekte bekerglazen bewaard. Niet alle amygdaline was verbruikt.

Mej. Prof. Dr. JOH. WESTERDIJK was zoo welwillend de geïsoleerde *Fusarium* nader te determineeren, waarvoor ik haar ook te dezer plaatse mijn dank betuig.

De gevonden soort bleek te zijn *Fusarium discolor var. triseptatum* [1]).

Dit organisme was door SHERBAKOFF voor het eerst op rottende aardappelen aangetroffen. De mogelijkheid bestond, dat de herkomst ook in mijn geval dezelfde zou zijn, daar ik een paar jaren achtereen in dezelfde laboratorium-ruimte proeven met aardappelen had ver-

TABEL I. *(Fusarium).*

Glukose als uitsluitend organisch voedsel.			*Amygdaline* als uitsluitend organisch voedsel.	
Samenstelling der voedingsvloeistof: 50 c.M³ leidingwater, waarin opgelost 0.15 % NH_4NO_3, 0.15 % KH_2PO_4, 0.1 % gekristalliseerd magnesiumsulfaat. Kamertemperatuur.				
A. 2 % glukose: 1000 milligr.			B. 2 % amygdaline: 1000 milligr.	
Verbruikte hoeveelheid glukose in milligr.	Schimmel-substantie (milligr. droogstof).	Aantal dagen na enting.	Verbruikte hoeveelheid amygdaline in milligr.	Schimmel-substantie (milligr. droogstof).
1000	322	12	600	274
		15	niet bepaald.	347
1000	297	73		
1000	300	220	niet bepaald.	235
		230	niet bepaald.	299

[1]) C. D. SHERBAKOFF, Fusaria of potatoes. Memoir N⁰. 6. Cornell University Agricultural Experiment Station, May 1915. p. 239.

richt. Met deze schimmelsoort deed ik nu nagenoeg hetzelfde onderzoek als eenigen tijd geleden met *Aspergillus niger*. [1])

TABEL II *a*. (*Fusarium*).

Remmende werking van benzaldehyde en cyaanwaterstofzuur.

Voedingsvloeistof: 50 c.M3. leidingwater, waarin opgelost 0.15 % NH_4NO_3, 0.15 % KH_2PO_4, 0.1 % $MgSO_4$. 7 H_2O en 2 % glukose. Kamertemperatuur.

No.	Toegevoegd.	Ontwikkeling na				Mgr. droogstof na 73 dagen.
		4	7	21	37 dagen.	
1	—	++	+++	+++++	+++++++	297 [3])
2	1 druppel benzaldehyde.	—	?	+ [2])	+++++	324 [3])
3	3 druppels benzaldehyde.	—	—	—	— [2])	
4	5 druppels benzaldehyde.	—	—	—	— [2])	
5	1 cM3 P	++	+++	+++++	+++++++	277 [3])
6	3 cM3 P	+	++	+++++	+++++	282 [3])
7	5 cM3 P	+	++	+++++	+++++++	238 [3])
8	5 cM3 Q	++	+++	+++++	+++++++	

Vloeistof P werd als volgt bereid: 50 milligr. KCN opgelost tot 100 cM³ H_2O. Toegevoegd 10 cM³ 0,98 $\times \frac{1}{10}$ N. zwavelzuur. Vloeistof Q werd verkregen door aan 100 cM³ H_2O 10 cM³ 0,98 $\times \frac{1}{10}$ N. zwavelzuur toe te voegen.

TABEL II *b*. (*Fusarium*).

50 cM3. leidingwater, waarin opgelost 0.15 % NH_4NO_3, 0.15 % KH_2PO_4, 0.1 % $MgSO_4$ 7 H_2O.

No.	Toegevoegd.	Ontwikkeling na		
		4	6	11 dagen.
1,2	2 % glukose	++++	++++++++	++++++++
3,4	2 % glukose + 0,04 % emulsine	++	+++++	++++++++
5,6	2 % amygdaline	++, +++	+++++	+++++++
7,8	2% amygdaline + 0.04% emulsine	— [4])	— [4])	— [4])

[1]) Amygdaline als voedsel voor *Aspergillus niger*. Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch. **25**, 1033 (1917).

[2]) Zwakke benzaldehydgeur waarneembaar.

[3]) Alle glukose is verbruikt.

[4] Geur van HCN of (en) benzaldehyde waarneembaar.

De bij *Fusarium* verkregen resultaten waren, zooals uit de tabellen blijkt, bijna geheel analoog met de uitkomsten bij *Aspergillus niger*.

Zoo werd aangetoond:

1°. Amygdaline wordt door *Fusarium* geassimileerd, terwijl nieuw mycelium ten koste der opgenomen amygdaline wordt gevormd (tabel 1).

2°. Amygdaline staat als voedsel niet bij glukose ten achter, indien men alleen het verkregen drooggewicht in aanmerking neemt (tabel I).

3°. Benzaldehyde en in uiterst geringe mate ook HCN vertragen de ontwikkeling van *Fusarium* op glukosehoudende vloeistoffen (tabel II[a]), terwijl de toevoeging van emulsine aan amygdaline bevattende vloeistoffen den groei geheel verhindert. Hetzelfde emulsine-preparaat werkt nagenoeg niet schadelijk op den groei van *Fusarium* in glukose-oplossingen (tabel II[b]).

Het is daarom onmogelijk, dat bij het gebruik van amygdaline als eenige koolstofbron voor *Fusarium* dit glukoside buiten de cel in belangrijke mate in glukose, benzaldehyde en cyaanwaterstofzuur wordt gesplitst.

Dordrecht, Mei 1917.

Anatomie. De Heer BOEKE biedt een mededeeling aan van den Heer J. P. VERGOUWEN Jr.: *„Over de variabiliteit van het aantal reuzenpyramidecellen in de Heschl-winding van den mensch."*

(Mede aangeboden door den Heer WINKLER).

Voor eenige jaren nam Dr. A. B. DROOGLEEVER FORTUYN waar, dat in een geval van niet-congenitale doofstomheid, de schors van de Heschl-winding (Area [41 + 42] naar BRODMANN) bij gedeelten zeer weinig en gedeeltelijk absoluut geen reuzenpyramidecellen bevatte. Evenwel trof hij dit verschijnsel ook aan in een geval, waarbij doofstomheid niet bestond. (Archives of Neurology, Vol. 5, 1911).

Om ons nu een oordeel te verschaffen over de variabiliteit van het aantal reuzencellen in dat gedeelte van de menschelijke hersenschors, werd het volgende onderzoek verricht, dat zich uitstrekte over 10 normale gevallen en 5 doofstomme.

De normale hersenschorsgedeelten van de Heschl-winding, in paraffine ingebed, werden 10μ dik gesneden en op elke vijftig coupes werd er een uitgenomen en voor de beschouwing met cresylviolet gekleurd. De hersendeelen der doofstommen werden met methyleenblauw gekleurd en ook een op elke 50 doorsneden nagezien.

Onder de normale bevonden zich 8 linker en 2 rechter schorsgedeelten, terwijl bij de doofstomme er 4 links en 1 rechts waren.

In al de zoo verkregen coupes werd nu nagegaan hoeveel reuzencellen er in aanwezig waren. Om te toonen, hoe de verkregen aantallen bij hetzelfde geval in de getelde doorsneden varieerden, geven we hieronder de gevonden getallen.

n. A. r. : 7.4.1.3.1.3.5.3.2.3.4.4.6.2.2.3.8.4.5.2.3.2. [1])
n. B. r. : 2.3.1.1.2.1.1.2.2.3.1.2.2.2.4.5.
n. C. l. : 3.2.2.0.1.1.0.3.3.2.2.1.3.2.2.4.3.3.0.
n. D. l. : 5.6.2.5.3.6.5.4.3.4.4.4.3.2.4.2.2.3.2.2.1.
n. E. l. : 3.2.2.2.1.0.0.2.1.1.3.4.0.2.1.1.2.0.0.
n. F. l. : 0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.
n. G. l. : 1.4.1.3.2.1.2.2.2.2.1.3.1.1.4.1.2.2.3.3.
n. H. l. : 1.3.1.0.1.2.0.2.0.0.1.0.2.0.0.1.2.2.0.
n. J. l. : 0.2.0.1.2.3.1.4.2.1.3.1.1.4.1.1.1.2.0.0.
n. K. l. : 1.2.2.0.1.1.0.0.1.1.1.0.1.0.1.0.2.2.2.0.

[1]) n = normaal, d = doofstom, r = rechts, l = links.

d. Ms. l. : 0.0.1.0.
d. Ms. r. : 0.1.0.0.0.1.1.0.
d. Homo. l. : 0.1.0.0.0.0.1.2.1.0.0.1.0.1.0.0.0.1.0.0.1.1.0.1.1.0.0.0.0.
0.1.2.1.2.3.1.0.0.
d.West. l. : 4.3.3.4.5.4.3.3.5.2.3.4.6.2.3.3.4.3.2.2.
d Gb. l. : 0.0.3.1.1.1.2.1.2.4.1.0.1.2.0.1.2.0.3.0.1.2.3.2.1.1.4.5.4.
1.3.4.4.2.2.2.3.3.2.3.1.3.3.1.1.2.1.

(Het aantal getallen in iedere reeks duidt dus aan hoeveel doorsneden bij ieder geval onderzocht werden).

Het was ons natuurlijk niet te doen om deze absolute getallen, maar om te weten hoeveel reuzencellen in den geheelen schorsinhoud van elk geval aanwezig waren. Aangezien deze inhoud moeilijk te bepalen is en in aanmerking genomen het feit, dat alle gevallen ongelijke aantallen coupes opleverden, moest worden gezocht naar een betrekkelijke waarde, die de verhouding van alle gevallen onderling zou weergeven.

Te dien einde werd de relatieve schorsinhoud bepaald door alle doorsneden in gelijke vergrooting op dun karton over te brengen door middel van een teekenprisma; hierbij werden zorgvuldig de merggedeelten weggelaten. Nadat de teekeningen van al deze schorsgedeelten in het papier uitgeknipt waren, werden ze, ieder geval afzonderlijk, gewogen, zoodat men een schorsinhoud verkrijgt, uitgedrukt in het gewicht van de papieren coupes.

Omdat nu deze waarden ongelijkwaardig, dus als zoodanig niet met elkaar te vergelijken zijn, namen we per geval als maat aan: één gram papiergewicht. Uit *a.* de som van de gevonden aantallen reuzencellen en *b.* het gewicht in papier van alle schorsdoorsneden kon nu voor ieder geval afzonderlijk worden bepaald, hoeveel reuzencellen er per gram relatieve schorsinhoud werden aangetroffen, zoodat deze eindwaarden met elkaar te vergelijken waren.

Dit leverde het volgende resultaat: (Zie tabel p. 36)

Nu komt het er op aan om uit deze uitkomsten te bepalen, welke de variabiliteit van het aantal reuzencellen is. Bij deze bepaling werden de normale gedeelten gescheiden van die, welke afkomstig waren van doofstommen en we pasten nu voor beide categoriën toe de methode aangegeven door JOHANNSEN. [1])

Laten we met de normale gevallen beginnen.

Allereerst werd hier uit de aanwezige gegevens berekend de middelwaarde, het centrum dus, van waaruit alle variaties moeten worden gemeten.

---

[1]) W. JOHANNSEN, Elemente der exakten Erblichkeitslehre. Deutsche Ausgabe, 1909, Dritte Vorlesung.

Geval.	Aantal reuzencellen in 't geheel.	Rel. schorsinhoud.	Aantal per gram.
n. A. r.	77	gram 1.430	53.846
n. B. r.	34	„ 1.485	22.895
n. C. l.	37	„ 1.350	27.407
n. D. l.	72	„ 1.850	38.702
n. E. l.	26	„ 1.145	22.707
n. F. l.	0	„ 1.200	0
n. G. l.	41	„ 1.445	28.097
n. H. l.	17	„ 1.240	13.709
n. J. l.	30	„ 1.170	25.641
n. K. l.	18	„ 2.205	8.113
d. Ms. l.	1	„ 0.250	4
d. Ms. r.	3	„ 0.960	3.125
d. Homo. l.	22	„ 1.670	13.173
d. West l.	68	„ 1.850	36.757
d. Gb. l.	89	„ 3.910	22.762

Met het uitgangspunt $A = 25$, werd het gemiddelde verschil tusschen A en de middelwaarde M_n berekend op -0.8883, zoodat de middelwaarde $M_n = 25 - 0.8883 = 24.111$ werd.

Voor de standaardafwijking werd gevonden $\sigma = 14.414$.

We mogen de middelwaarde hier echter maar zoo niet aannemen, omdat het aantal gevallen (10) betrekkelijk gering is, terwijl we weten, dat de middelwaarde het meest juist zal zijn, indien het aantal onderzochte gevallen zoo groot mogelijk is. Voor de bepaling van de juiste middelwaarde moesten we dus rekening houden met 1°. het aantal onderzochte gevallen en tevens met 2°. de standaardafwijking, die met de gemiddelde fout van de middelwaarde in verband staan, uitgedrukt in de formule $m = \sigma : \sqrt{n}$ (m = gemiddelde fout van de middelwaarde, σ = de standaardafwijking en n = het aantal onderzochte gevallen; [JOHANNSEN]). Wanneer n dus zeer groot is, zal $\sigma : \sqrt{n}$ steeds kleiner worden, dus de absolute middelwaarde M_n zal dan steeds meer de eerst-berekende middelwaarde M nabij komen door het kleiner worden van de gemiddelde fout. We vinden dan, dat hier die gemiddelde fout is $m_n = \pm 4.56$, waardoor

de absolute middelwaarde $M_n = 24.111 \pm 4.56$, dus komt te liggen tusschen 28.671 en 19.551.

Op dezelfde wijze gingen we te werk met de doofstomme gevallen. Hier als uitgangspunt $A = 15$, werd het gemiddelde verschil van A en M_d gevonden als $+ 0.963$, dus M_d werd 15.963. De gemiddelde fout van de middelwaarde uit $\sigma = \pm 12.604$ en $n = 5$ werd bepaald op ± 5.637, zoodat de absolute middelwaarde voor de doofstomme gevallen werd $M_d = 15.963 \pm 5.637$, dus bleek te liggen tusschen 21.600 en 10.326.

Terloops zij hier opgemerkt, dat er geen belangrijk verschil tusschen rechts en links werd geconstateerd.

Wanneer we nu beide categoriën met elkander vergelijken, komen we tot de vraag: Wat zeggen ons nu deze middelwaarden M_n en M_d?

De grenzen van M_n en M_d vallen binnen elkander, d.w.z. er wordt geen verschil in variabiliteit tusschen normale en doofstomme gevallen door aangegeven.

Anders zou het zijn, wanneer de hoogste waarde van M_d kleiner geweest was dan de laagste van M_n.

Dan zou men kunnen constateeren, dat bij doofstommen het aantal reuzencellen in de Heschl-winding belangrijk gereduceerd is en deze vermindering *kunnen* toeschrijven aan de doofstomheid. De berekeningen leeren ons echter, dat we deze conclusies niet mogen trekken.

De variabiliteit van het aantal reuzencellen in de Heschl-winding is dus zeer groot. Men vergelijke b.v. het geval n. F. l., waarin geen enkele reuzencel wordt aangetroffen met geval n. A. r., waar het aantal relatief zeer groot was. Wel krijgt men den indruk, dat het aantal reuzencellen in de schors van het betrokken gedeelte bij doofstommen nu en dan belangrijk minder is dan bij normalen; daarentegen verzwakken de gevallen n. F. l. en d. West. l. dien indruk wel weer eenigszins.

Hoe groot de variabiliteit is, vinden we uitgedrukt in een tabel, welke Johannsen aangeeft. [1])

De speelruimte, die aan de variaties is over gelaten, wordt in die tabel aangegeven en wel zullen 99.7 °/₀ van de gevallen binnen de ruimte $S = M \pm 3\sigma$ liggen.

Voor de normale gevallen krijgen we dus:

$$S_n = M_n \pm 3\sigma = 24.111 \pm 3 \times 14.414 = 24.111 \pm 43.242, \text{ dus } S_n$$

is de ruimte tusschen 67.353 en 0.

In de doofstomme gevallen vinden we

[1]) Johannsen, l. c. Fünfte Vorlesung.

$S_d = M_d \pm 3\sigma = 15.963 \pm 3 \times 12.604 = 15.963 \pm 37.812$, dus is de ruimte begrensd door 0 en 53.575; de bovengrens ligt dus iets lager dan die der normale gevallen.

Uit dit onderzoek mag nu dus worden geconcludeerd:

1°. dat de variabiliteit van het aantal reuzencellen in de Heschl-winding een zeer groote is,

2°. dat er geen verschil in variabiliteit bestaat in de Heschl-winding van normalen en doofstommen, al doet een beschouwing van het microscopische beeld in beide categoriën aan een verschil denken en

3°. dat dus het vermoeden van DROOGLEEVER FORTUYN[1]), nl. dat een vermindering van reuzencellen misschien aan doofstomheid mocht worden toegeschreven, welk vermoeden bij hem ontstond na onderzoek van twee gevallen van doofstomheid, niet wordt bewaarheid.

Leiden, *Anatomisch Kabinet, Histologische afdeeling.*

---

1) Archives of Neurology, Vol. 5, 1911.

Neurobiologie. De Heer WERTHEIM SALOMONSON biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. N. VOORHOEVE: „*Een hypothese omtrent het onderling verband tusschen sommige gecombineerd voorkomende hereditaire afwijkingen.*

(Mede aangeboden door den Heer BOLK.)

In de volgende regelen stel ik mij voor:

1°. de gronden uiteen te zetten, waarop mijn hypothese, *dat er een hereditaire minderwaardigheid van het mesenchym voorkomt*, berust,

2°. de beteekenis en draagwijdte dezer hypothese nader toe te lichten.

I. Het stellen dezer hypothese was het gevolg van overwegingen naar aanleiding van de resultaten van een onderzoek bij drie patiënten verricht, terwijl een onderzoek bij de familie *krachtige gronden voor de juistheid* dezer hypothese aanbracht.

Een vader en twee dochters bleken behept te zijn met *blauwe sclerae* en *broos skelet*, een combinatie, die, hoewel zeer zeldzaam, reeds meerdere malen beschreven en wier herediteit vastgesteld is.

Bovendien leed de vader aan *haemophilie,* een afwijking, die eveneens bij uitstek hereditair is.

Geven wij ons rekenschap van het *antomisch substraat* dezer afwijkingen, dan blijkt:

a. dat de blauwe kleur der sclerae berust op een *in aanleg te dunne sclera;*

b. dat het brooze skelet, dat in mijn gevallen het gevolg bleek te zijn van osteopsathyrosis infantilis, een uiting is van een *minderwaardigheid der beenvormende elementen;*

c. dat van de haemophilie, al moge hare pathogenese nog niet geheel duidelijk zijn, toch zooveel met zekerheid gezegd mag worden, dat zij het gevolg is van een *minderwaardigheid van bloed resp. bloedvaten.*

Er bestond dus bij deze individuen een hereditaire minderwaardigheid van 3 orgaansystemen: sclera, skelet en bloed resp. bloed-

vaten. Hun herediteit wees erop, dat hier een endogene oorzaak in het spel moest zijn of m. a. w. een fout in aanleg bestond.

Nu behooren de hier gevonden afwijkingen tot de rariora en het lag voor de hand in het gecombineerde voorkomen dezer op zich zelf reeds zeldzame afwijkingen geen louter toeval te zien. Geen 3 naast en onafhankelijk van elkaar bestaande afwijkingen dus, maar 3 uitingen van éénzelfde kiemfout. Indien dit inderdaad zoo ware, moest er in de embryonale ontwikkeling ook één punt zijn, van waar uit zich deze drie orgaangroepen ontwikkelden. En nu leert de embryologie, dat dit inderdaad zoo is en dat alle drie produkten zijn van het mesenchym (zie schema 1). Maar daarmede was ook de hypothese gesteld, *dat wij hier te maken hadden, met een hereditaire minderwaardigheid van het mesenchym.*

Nadere bevestiging van de juistheid dezer hypothese werd nu verkregen.

A. door het verdere onderzoek der 3 *patiënten.*

Het bleek nl. dat bij hen ook nog andere produkten van het mesenchym afwijkingen vertoonden, die òf congenitaal waren óf uitingen waren van een minderwaardigheid, die zich openbaarden als een abnorm vroege slijtage der betreffende organen.

Zoo bestond bij den vader (54-jarigen leeftijd):

beiderzijds een *zeer sterke arcus senilis corneae;*

een *vrij sterke sklerose der vaten,* zonder dat begunstigende s.v.v. uitwendige oorzaken als lues, intoxicaties (lood, alcohol, tabak) of nephritis in het spel waren;

een *rechthoekige stand der beide oorschelpen* ten opzichte van den schedel.

Bij het oudste meisje stonden de *beide pinken in het metacarpo-phalangeaalgewricht in radiale adductie.*

B. *Door het onderzoek der familieleden.*

Inlichtingen kon ik krijgen over 244 familieleden, zich uitstrekkende over 5 generaties (de zeer jong gestorven kinderen zijn daarbij niet begrepen). Slechts de tak van den vader van mijn patient is in schema gebracht. Van deze 59 kinderen kon ik er 40 zelf ondervragen en oppervlakkig onderzoeken. Het bleek nu, dat reeds van af de grootouders van mijn patient *haemophilie* in deze famitie voorkwam en verder, dat er onder de 59 in schema gebrachte individuen meerdere gevallen van *blauwe sclerae* en ook van haemophilie voorkwamen. Daarbij kwam nog één geval van *congenitaal hartgebrek,* één van *gespleten verhemelte met hazenlip,* één van *rachischisis.* Uit

den aard der zaak is dit het minimum der bestaande afwijkingen, immers een nauwgezet onderzoek kon ik slechts bij enkele der 40 individuen, die ik zelf zag, instellen. Twee gevallen van *zeer sterke rachitis* zijn eveneens op het schema aangegeven, ten eerste, omdat het mogelijk is, dat hier een andere misschien hereditaire skeletafwijking bestond en ten tweede, omdat misschien het voorkomen van een zeer sterke rachitis als een bewijs van een in aanleg minderwaardig skelet moet gelden.

Nu blijkt, dat al de uitingen van fouten in aanleg bij dit geslacht betrekking hebben op produkten van het mesenchym. Er zijn echter enkele mesenchym-derivaten, die tot nu toe buiten beschouwing bleven. Het zijn de milt, de lymphklieren en -vaten, het bindweefsel, de banden en de onwillekeurige spieren. Waren deze orgaangroepen dan niet in aanleg defect? Om op die vraag een antwoord te vinden, bedenke men het volgende:

Van de physiologie van de *milt* weten wij nog zoo weinig, dat het niet verwonderen kan, wanneer een minderwaardigheid van dit orgaan, dat zelfs zonder noemenswaardige stoornis in zijn geheel gemist kan worden, klinisch niet tot uiting komt. Maar bovendien en vooral is de afstamming der milt van het mesenchym zeer twijfelachtig.

Wat de *lymphklieren* en *-vaten* betreft, valt het op, dat er zooveel lymphklier-tuberculose in deze familie voorkomt en vooral ook, dat de onderlinge verhouding tusschen het aantal gevallen van tuberculose der lymphklieren en die van andere organen zoo buitengewoon groot is. Mogelijk mag hierin gezien worden een bewijs van minderwaardigheid zich uitend in een verminderden weerstand van het lymphapparaat tegen een infectie met tuberkelbacillen.

Wat de drie laatste groepen *bindweefsel, banden en onwillekeurige spieren* aangaat, vergete men niet, dat het hier in het lichaam verborgen weefsel betreft, wier physiologische functie van slechts zeer ondergeschikt vitaal belang is. En wanneer wij nu bedenken, dat de blauwe sclerae uitsluitend dank zij hun oppervlakkige ligging als zoodanig herkend zijn, dan behoeft het niet te verwonderen, dat een minder sterke aanleg en een verminderd weerstandsvermogen dezer weefsels klinisch niet tot uiting behoeft te komen.

Overigens zij nog slechts opgemerkt, dat vele vrouwen in deze familie en zelfs enkele mannen het type van den „*habitus atonicus sive asthenicus*” vertoonden, waarbij ik in het midden wil laten, in hoeverre dit als een uiting van een minderwaardigheid der banden opgevat mag worden.

Alles tezamen genomen, is het wel niet twijfelachtig, dat de

resultaten van het *nader onderzoek* bij deze drie patiënten en bij de familie ingesteld, *een krachtigen steun* vormen *voor de gestelde hypothese.*

Er is echter meer. Terwijl de drie patienten ons het beeld van een tot ontwikkeling gekomen heriditaire minderwaardigheid van het mesenchym vertoonden, stelt het onderzoek der overige familie ons in staat *het ontstaan en de ontwikkeling van dit ziektebeeld te vervolgen en de prodromen waar te nemen, die aan de uitbreking er van voorafgaan.*

Immers wij zien, dat de minderwaardigheid der bloedvaten zich niet uitsluitend uit in haemophilie, een congenitaal hartgebrek (fout in aanleg) toont aan in welk een labiel evenwicht dit orgaansysteem zich bevindt. Osteopsathyrosis komt nog niet voor, maar het skelet vertoont eveneens reeds hier en daar teekenen van abnormen aanleg, de rachischisis en het gespleten verhemelte zijn dààr, om het te bewijzen. Blauwe sclerae komen, al is het minder intensief, reeds bij meerdere individuen voor, en één vertoont een aangeboren cornea afwijking (embryotoxon).

Eerst in den persoon van mijn patient en zijn dochters komt de catastrofe, wat reeds eenige geslachten lang gedreigd had, wordt werkelijkheid: het mesenchym toont zijn onvoldoenden aanleg in een onmiskenbare minderwaardigheid.

II. *De beteekenis dezer hypothese* is van veel algemeener strekking dan het geven eener verklaring van het ontstaan der afwijkingen bij deze patienten.

Wij hebben hier kennis gemaakt met het voorkomen van een heriditair minderwaardigen aanleg van een der 4 groote groepen, waarin de embryonale cellen zich reeds in de allereerste phase der ontwikkeling van het individu splitsen. Het komt mij voor van groot belang te zijn voor de leer der heriditaire afwijkingen, dat de mogelijkheid bestaat, dat kiemfouten voorkomen, die reeds in een zóó vroeg stadium en op een dergelijke wijze hun stempel op het individu drukken.

Komen dusdanige minderwaardigheden van het geheele of grootste gedeelte van het mesenchym meer voor? Kunnen zij zich ook met uitsluiting van het mesenchym en van de beide andere kiembladen tot één kiemblad beperken? Treden zij ook heriditair op? Inderdaad schijnen talrijke feiten daarop te wijzen. Talloos zijn de vragen, die zich naar aanleiding dezer hypothese voordoen. Het is dan ook een *werkhypothese.* En het lijkt mij een zeer belangrijke onderneming de combinaties van heriditaire afwijkingen in verband met andere

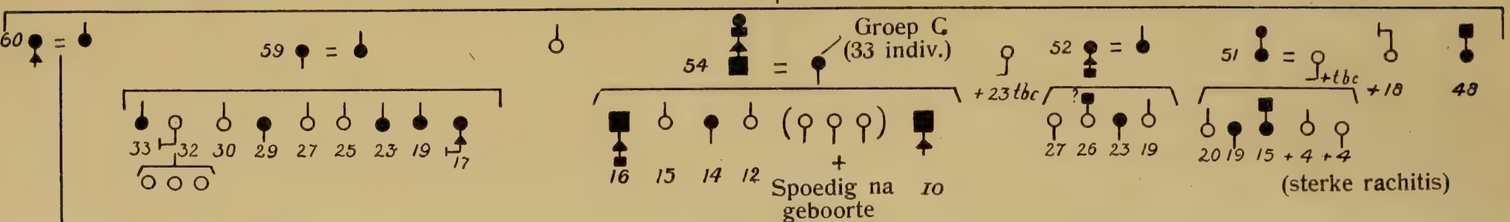
SCHEMA 2.

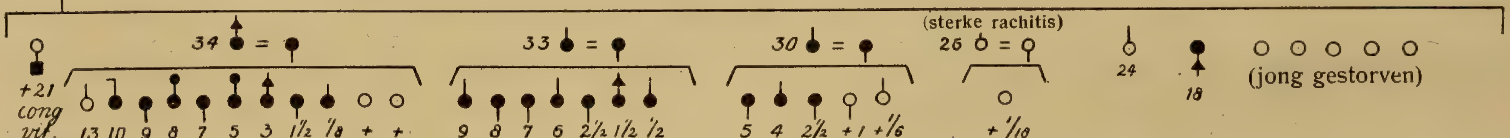
Groep A. 83 indiv.
- 1 + *haemophilie.* (Zoon v. dochter v. stamouders).
- 1 + epilepsie (Kleinkind van stamouders)
- 7 gevallen van tuberculose.

Groep B. 69 indiv.
- 1 + morb. coerul. (Kleinkinderen van stamouders).
- 1 + lam geboren } achterkleinkinderen
- 1 + dwerg } achterkleinkinderen „ „
- 1 gebochelde.
- 6 + tuberculose.

Groep A. ↖ ↗ Groep B.

+ 58 ca ♂ = ♀ + 62 ca





Verklaring der teekens.

- door mij onderzocht individu.
- „ „ niet gezien „
- man.
- vrouw.
- osteopsathyrosis infantilis.
- blauwe sklerae.
- haemophilie.
- congenitale afwijking.
- tuberculose.
- lymphklier tuberculose.
- = gehuwd met

De cijfers onder of naast de indiv. geplaatst geven aan den leeftijd in jaren.

Opmerking. Om de overzichtelijkheid niet te schaden zijn de details van Groep C. niet aangegeven; zij zijn overigens voor de beoordeeling niet van belang.

degeneratieve uitingen in één zelfde familie aan de hand van deze hypothese na te gaan. Immers wat er van dergelijke combinaties of correlaties bekend is, beperkt zich bijna zonder uitzondering tot de eenvoudige opgave der feiten als zoodanig en een leidende gedachte bij de verklaring dezer correlaties heeft, zoo zij al voorgezeten heeft, geen succes gehad.

Een vraag zij hier nog genoemd, omdat ik bij de bestudeering dezer familie haar reeds stellen moest: *„Hoever kan de degeneratie van het mesenchym in een familie voortschrijden alvorens ook een of meerdere kiembladen beginnen te degenereeren?"* Het zijn juist de families met een defect mesenchym, die voor de beantwoording dezer vraag geschikt zijn, gegeven de relatief minder belangrijke functies der mesenchymorganen.

Ik kon 2 leden dezer familie en 2 mijner patiënten otologisch doen onderzoeken (Prof. BURGER): alle 4 bleken zonder dat zij noemenswaardige klachten hadden, lijdende te zijn aan een *labyrinth doofheid*, een bij uitstek hereditair lijden. Maar een aandoening van een ektoderm-orgaan.

Daarentegen vonden VAN DER HOEVE en DE KLEYN bij hunne patiënten, die aan blauwe sklerae én broos skelet leden, otosklerose (mesenchym), hoewel ook zij bij één patiënt een combinatie van otosklerose en labyrinth-doofheid konden constateeren. Het was echter reeds dadelijk voor mij de vraag, of bij mijn patiënten de aandoening van het orgaan van COSTI een primaire dan wel een secundaire was. Immers volgens de onderzoekingen van QUIX en VAN LENNEP is de atrofie van het orgaan van COSTI bij sommige gevallen van hereditaire labyrinth-doofheid (in casu de dansmuis) zeer waarschijnlijk veroorzaakt door een primaire afwijking van de stria vascularis. Deze laatste nu is een mesenchym produkt.

En zoo schijnt in ieder geval de mogelijkheid gegeven, dat de labyrinth-aandoening in deze familie aanwezig, een uiting te meer is van een minderwaardig mesenchym en behoeft het voorkomen van deze afwijking nog niet tot de conclusie te leiden, dat de minderwaardigheid zich hier niet meer uitsluitend tot het mesenchym beperkt heeft.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: *„Over de grondwaarden der grootheden b en $\sqrt{a}$ bij verschillende elementen, in verband met het periodiek systeem. V. De elementen der Koolstof- en Titaniumgroepen"*.

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

A. De Koolstofgroep.

1. Voor de berekening der kritische data en der daaruit volgende waarden van a en b bieden de elementen dezer groep al heel weinig gegevens. Van de koolstof is zelfs de ligging van het smeltpunt nog onvoldoende bekend; van andere elementen ontbreekt de nauwkeurige kennis van het kookpunt. Toch geeft juist deze groep — al moet men zich dikwijls met een ruwe schatting behelpen — een schoone bevestiging van het door mij in de voorgaande Verhandelingen gereleveerde feit, dat de waarde van $\sqrt{a}$ bij elementen, die (tenminste bij hooge temperatuur) als *afzonderlijke atomen* optreden en niet als moleculen (al dan niet partieel gedissocieerd) plotseling *zeer veel hooger* worden dan de normale (rest) waarden bij verbindingen.

Een eerste voorbeeld vonden wij reeds bij *Antimonium* en *Bismuth*, waar $\sqrt{a_k}$ (per gram-atoom) in plaats van de normale restwaarden 9, resp. 11 . 10^{-2} de sterk verhoogde waarden $\underline{32,5}$ en $\underline{36}$. 10^{-2} vertoonen. Bij andere elementen, zooals Arsenicum, Selenium en Tellurium was de waarde van $\sqrt{a_k}$ slechts *partieel* verhoogd, doordat die elementen bij de kritische temperatuur slechts gedeeltelijk tot afzonderlijke atomen zijn gedissocieerd.

Bij de koolstofgroep nu vindt men waarden voor $\sqrt{a_k}$, welke tusschen 32 en 40 . 10^{-2} liggen, zoodat *al* deze elementen in den vorm van afzondelijke atomen optreden; daar de restwaarden voor $\sqrt{a_k}$, welke in verbindingen zouden gelden, veel lager zijn, n.l. tusschen 3 en 11 . 10^{-2} liggen.

2. Koolstof. Het smeltpunt ligt zeer hoog, waarschijnlijk bij $\underline{4200}°$ absoluut. Wellicht is dit slechts het sublimatiepunt bij 1 atm. druk. Volgens de interessante proeven van LUMMER, neergelegd in

een bij VIEWEG verschenen Verhandeling : „*Verflüssiging der Kohle*" [1]), smelt n.l. de koolstof bij den gewonen druk (zie o.a. p. 64—65) bij precies 4200° C. abs. (Volgens nauwkeurige spectrometrische bepalingen). Hoewel de inhoud van genoemde brochure in physisch-chemisch opzicht tamelijk verward en onduidelijk is, en er uit het bij andere drukken medegedeelde al zeer weinig valt op te maken, schijnt toch dit eene feit — n.l. $T_s = 4200$ — tamelijk vast te staan. Maar dan ligt de kritische temperatuur zeker niet beneden 6000° à 7000° abs., en moet $\sqrt{a_k}$ minstens $=$ **32** . 10^{-2} zijn, wanneer $b_k = 100 \,.\, 10^{-5}$ is, zooals wij reeds vroeger (in I) hebben gevonden. Immers de formule

$$RT_k = \frac{8}{27}\,\lambda\,\frac{a_k}{b_k},$$

waarin (zie vroegere Verhandelingen) de factor λ bij een temperatuur van 6470° (zie hieronder), waar $\gamma = 2{,}11$ is, de waarde 0,781 heeft, zoodat met $R = 1 : 273{,}09$

$$T_k = 80{,}915 \times 0{,}781\,\frac{a_k}{b_k} = 63{,}19\,\frac{a_k}{b_k}$$

wordt, geeft alsdan:

$$T_k = 63{,}19 \times \frac{1024 \,.\, 10^{-4}}{10 \,.\, 10^{-4}} = \underline{6470°}\text{ abs.}$$

Wij herinneren er aan dat de factor $\lambda = \frac{27}{8\gamma - 1}\left(\frac{\gamma}{\gamma+1}\right)^2$ is, waarin γ de gereduceerde richtingscoëfficient der denkbeeldige rechte verbindingslijn tusschen D_k en D_o voorstelt in een D,T-diagram [2]).

De vraag is nu, of de waarde van γ langs anderen weg eenigermate wordt bevestigd. Wij leidden vroeger af dat $b_k : b_0 = 2\gamma$ is (zie „Nieuwe Betrekkingen" I). Daar b_k is uitgedrukt in z.g. „normale" eenheden, zoo moet de waarde van b_k nog met 22412 worden vermenigvuldigd, en dit product door het atoomgewicht A worden gedeeld, om b_k in c.M³ per Gr. te verkrijgen. En aangezien $b_0 = v_0 = 1 : D_0$ is, zoo wordt:

$$2\gamma = \frac{b_k \times 22412 \times D_0}{A},$$

zoodat D_0 kan worden berekend uit

[1]) Sammlung VIEWEG, Heft 9/10, 1914.

[2]) Zie voor dit alles mijne serie Verhandelingen: „*Een nieuwe betrekking*", etc. in deze Verslagen van 12 Febr., 13 Maart, 10 April en 12 Mei 1914, resp. p. 793, 885, 1093 en 1303; vooral I.

$$D_0 = \frac{2\gamma \times A}{b_k \times 22412},$$

waarin (zie ook Nieuwe Betrekkingen II) 2γ bij benadering kan worden berekend uit de formule

$$\underline{2\gamma = 1 + 0,04 \sqrt{T_k}}.$$

Voor 2γ berekenen wij dus de waarde $2\gamma = 1 + 0,04 \times 80,4 = \underline{4,22}$, zoodat γ de hooge waarde 2,11 heeft. (Bij „gewone" stoffen met kritische temperatuur van ongeveer 400° tot 625° absoluut (125° tot 350° C.) vindt men daarvoor de waarde 0,9 à 1). Voor alle verdere elementen der koolstofgroep zullen wij voor 2γ waarden vinden, welke tusschen 4 en 3 liggen.

Wij vinden derhalve:

$$D_0 = \frac{4,22 \times 12}{100 . 10^{-5} \times 22412} = \frac{50,6}{22,4} = \underline{2,26}. \text{ (berekend)}$$

Nu is bij *graphiet* (bij hooge temperatuur gaan alle koolstofvormen in graphiet over, en deze is dus bij T_k de eenig stabiele vorm) volgens verschillende opgaven bij gewone temperaturen $D = 2,10$ à 2,25. Zoo geeft o.a. MOISSAN op 2,10 à 2,25, MEYER 2,14 à 2,25; voor kunstmatig Acheson-graphiet heeft LE CHATELIER 2,255 gevonden. De door ons *berekende* waarde voor de grensdichtheid D_0 stemt dus uitstekend met de experimenteele waarde bij de gewone temperatuur overeen, welke slechts zeer weinig lager zal wezen.

De waarde van p_k wordt alsnu gevonden uit

$$\underline{p_k = \frac{1}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k^2}},$$

waarin $\lambda = 0,781$ is (zie boven). Derhalve is met $\sqrt{a_k} = 32 . 10^{-2}$, $b_k = 10 . 10^{-4}$:

$$p_k = 0,0289 \times \frac{1024 . 10^{-4}}{100 . 10^{-8}} = \underline{2970 \text{ atm.}}$$

Uit de formule

$$log^{10} \frac{p_k}{p_s} = f_s^{10} \left(\frac{T_k}{T_s} - 1\right)$$

volgt dan bij $T_s = 4200°$ (T_s is eigenlijk het kookpunt, maar stelt hier waarschijnlijk het sublimatiepunt bij 1 atm. voor) en $p_s = 1$:

$$3,473 = f_s^{10} \left(\frac{6470}{4200} - 1\right),$$

waaruit volgt $f_s^{10} = 3,473 : 0,540 = 6,43$, d.w.z. $f_s = 6,43 \times 2,303 = \underline{14,8}$. Deze waarde is zeer goed mogelijk, aangezien volgens een onzer formules (zie „Nieuwe Betrekkingen" I) $\underline{f_k = 8\gamma}$ is, wanneer

a en b bij T_k onafhankelijk van T zijn, zoodat $f_k = \underline{16,9}$ zou worden. En f_s is altijd iets kleiner dan f_k.

Is T_k werkelijk $= 6470°$abs., dan zou $T_k : T_s$ bij koolstof $= \underline{1,54}$ zijn.

3. **Silicium.** Nemen wij hier $\sqrt{a_k} = \mathbf{34} \,.\, 10^{-2}$ aan, dan wordt met $\lambda = 0,816$ ($2\gamma = 3,81$, zie beneden) en $b_k = \underline{155} \,.\, 10^{-5} = 15,5 \,.\, 10^{-4}$:

$$T_k = \frac{66,03 \times 1156}{15,5} = \underline{4920°} \text{ abs.}$$

Daar het smeltpunt volgens Doerinckel (1906) bij 1426° C. $= 1699°$ abs. ligt (98,9 °/₀ Si), zoo zou $T_k : T_{tr} = \underline{2,90}$ zijn.

Herhalen wij de controle-berekening van boven (§ 2), dan volgt, daar $2\gamma = 1 + 0,04 \times 70,2 = \underline{3,81}$ wordt:

$$D_0 = \frac{3,81 \times 28.3}{155 \,.\, 10^{-5} \times 22412} = \frac{107,8}{34,74} = \underline{3,10}. \text{ (berekend)}$$

Deze waarde lijkt iets te hoog, aangezien bij de gewone temperatuur bij Si waarden zijn gevonden in de nabijheid van 2,50 (Wöhler geeft 2,49 aan; in het boek van Rudorf over het periodiek systeem vindt men 2,48; etc.), maar deze oudere waarden zijn misschien te laag.

Voor p_k wordt gevonden met $\lambda = 0,816$ (zie boven):

$$p_k = \frac{0,0302 \times 1156 \,.\, 10^{-4}}{240.25 \,.\, 10^{-8}} = \underline{1450 \text{ atm.}}$$

Neemt men voor de verhouding $T_k : T_s$ de waarde 1,6 aan, dan zou T_s (het kookpunt) ongeveer 3080° abs. zijn. De opgave van v. Wartenberg (1902), nl. $> 1205°$ C. (terwijl het smeltpunt N.B. eerst bij 1426° C. ligt), is dus wel wat euphemistisch.

Met $T_s = 3100°$ zou correspondeeren de waarde $f_s^{10} = 3,161 : 0,6 =$ $= 5,27$, dus $f_s = \underline{12,1}$. Voor f_k kan verwacht worden $f_k = 8\gamma = \underline{15,2}$.

4. **Germanium.** Met $\sqrt{a_k} = \mathbf{36} \,.\, 10^{-2}$ vinden wij ($\lambda = 0,835$, daar $2\gamma = 3,58$ is), aangezien $b_k = \underline{210} \,.\, 10^{-5}$ is:

$$T_k = \frac{67,56 \times 1296}{21,0} = \underline{4170°} \text{ abs.}$$

Het smeltpunt ligt volgens Biltz (1911) bij 958° C. $= 1231°$ abs., derhalve zou hier $T_k : T_{tr} = \underline{3,39}$ zijn.

Voor 2γ wordt gevonden: $2\gamma = 1 + 0,04 \times 64,6 = \underline{3,58}$, zoodat wij berekenen:

$$D_0 = \frac{3,58 \times 72,5}{210 \,.\, 10^{-5} \times 22412} = \frac{259,6}{47,07} = \underline{5,52}. \text{ (berekend)}$$

Door WINKLER is bij 20° C. gevonden 5,47, zoodat de overeenstemming wederom opmerkelijk is.

Voor p_k berekent men verder:

$$p_k = \frac{0{,}0309 \times 1296 \,.\, 10^{-4}}{441 \,.\, 10^{-8}} = \underline{910 \text{ atm.}}$$

Met $T_k : T_s = 1{,}6$ zou men voor T_s ongeveer $\underline{2600°}$ abs. vinden. In RUDORF vindt men opgegeven $T_s > 1300°$ C. Opmerking als boven bij Silicium.

Voor f^{10}_s berekent men $2{,}959 : 0{,}6 = 4{,}93$, dus $f_s = \underline{11{,}4}$, terwijl $f_k = \underline{14{,}3}$ zou zijn.

5. Tin. Nemen wij $\sqrt{a_k}$ weer 2 eenheden hooger aan, n.l. $\sqrt{a_k} = \mathbf{38} \,.\, 10^{-2}$, zoo berekenen wij met $b_k = \underline{265} \,.\, 10^{-5}$, $2\gamma = 3{,}44$ (zie onder), $\lambda = 0{,}847$:

$$T_k = \frac{68{,}54 \times 1444}{26{,}5} = \underline{3730} \text{ abs.}$$

GULDBERG berekende destijds (1887) uit allerlei gegevens de te lage waarde 3000° abs.

Voor 2γ vindt men $1 + 0{,}04 \times 61{,}1 = \underline{3{,}44}$, en alzoo wordt:

$$D_0 = \frac{3{,}44 \times 118{,}7}{265 \,.\, 10^{-5} \times 22412} = \frac{408{,}3}{59{,}4} = \underline{6{,}87.} \text{ (berekend)}$$

Bij —163°,4 is door COHEN en OLIE gevonden (Zeitschr. f. ph. Ch. **71**, 400; 1909) voor wit tin 7,35 en voor grauw tin 5,77. De door ons berekende waarde ligt dicht bij die van wit (tetragonaal) tin, hetwelk bij hoogere temperatuur stabiel is. Voor de dichtheid van het boven 161° stabiele rhombische tin werd door TRECHMANN (1880) de waarde 6,5 à 6,6 gevonden. Onze waarde 6,9 ligt dus in tusschen die van tetragonaal (7,3) en rhombisch tin (6,6). [1])

En thans de door GREENWOOD in 1911 (Z. f. ph. Ch. **76**, 484) bepaalde dampdrukbepalingen. Berekenen wij echter eerst de vermoedelijke waarde van den kritischen druk.

Hiervoor vinden wij:

$$p_k = \frac{0{,}0314 \times 1444 \,.\, 10^{-4}}{702{,}25 \,.\, 10^{-8}} = \underline{650 \text{ atm.}}$$

[1]) Neemt men de dichtheid van *vloeibaar* tin bij het smeltpunt, n.l. 6,99 (VICENTINI en OMODEI, 1888), als maatstaf aan, dan zou D_0 zeker > 7 kunnen verwacht worden. Maar men vergeet dan, dat de vaste rhombische modificatie, welke bij het smeltpunt (232°) de dichtheid 7,2 heeft, bij de gewone temperatuur de zooveel *geringere* dichtheid 6,5 à 6,6 bezit. Ook in de *vloeibare* phase zijn dus bij afnemende temperatuur abnormale dichtheidsveranderingen te verwachten, indien die phase beneden het smeltpunt kon verwerkelijkt worden.

Daar GREENWOOD voor het kookpunt vond 2270° C = 2543° abs., zoo zou de verhouding $T_k : T_s = 1{,}47$ zijn, hetgeen m.i. te laag is, zoodat òf de kritische temperatuur nòg hooger dan 3700° is, of — wat, in verband met hetgeen bij lood zal blijken, lang niet onwaarschijnlijk is — de door GREENWOOD bepaalde kooktemperatuur te hoog is opgegeven (of de dampdruk bij die temperatuur te laag). Ware 2543° juist, dan zou voor T_k een waarde = ongeveer $2543 \times 1{,}6 = 4100°$ abs. verwacht kunnen worden, waardoor ook $\sqrt{a_k}$ in plaats van $38 \,.\, 10^{-2}$ tot ongeveer $40 \,.\, 10^{-2}$ zou moeten verhoogd worden.

Is de door ons berekende waarde 3730° juist, dan wordt de verhouding $T_k : T_{tr} = 3730 : 505 = \underline{7{,}4}$, wat zeer hoog is; met $T_k = 4100°$ of nog hooger zou die verhouding zelfs 8 à 9 worden.

De dampdrukbepalingen nu van GREENWOOD gaven het volgende resultaat.

$T =$	2243	2373	2543 abs.
$p =$	0,133	0,345	1 atm.

Uit de bekende formule $log \frac{p_k}{p} = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right)$ of $log\, p =$ $= (f + log\, p_k) - \frac{f\, T_k}{T}$ vindt men telkens uit twee opeenvolgende waarnemingen (waartusschen dan f konstant wordt ondersteld)

$$f + log\, p_k = \frac{T_2 \,log\, p_2 - T_1 \,log\, p_1}{T_2 - T_1},$$

waarna dan verder fT_k uit $fT_k = T(f + log\, p_k) - T log\, p$ kan worden berekend. Zoodoende vinden wij uit

$log^{10} p =$	0,12385(—1)	0,53782(—1)	0
$T\, log^{10} p =$	277,8—2243	1276—2373	0

resp. $f^{10} + log^{10}\, p_k = 6{,}681$ en $6{,}453$; $f^{10} T_k = 16950$ en 16410. (GREENWOOD berekent hiervoor de te lage waarden $29 : 4{,}571 = 6{,}344$ en $73900 : 4{,}571 = 16167$).

Met $p_k = 650$ atm., $log^{10}\, p_k = 2{,}813$ wordt dus f^{10} resp. $= 3{,}868$ en $3{,}640$, waaruit dan voor T_k zou volgen 4380, resp. 4510, gemiddeld 4450°. En een zelfs aanmerkelijke wijziging in de aangenomen waarde van p_k heeft hierop weinig invloed.

De waarde van f_s^{10} ligt hier dus in de nabijheid van 3,75, d.w.z. f_s in die van 8,6. Deze waarde komt ons te laag voor, aangezien reeds met de kritische temperatuur $T_k = 3730°$ correspondeert $2\gamma = 3{,}44$, zoodat f_k alsdan $= \underline{13{,}8}$ ware. En met 4500° zou $2\gamma = 3{,}7$, d. w. z. $f_k = 14{,}8$ zijn. Alles wijst er dus op, dat het door GREENWOOD be-

paalde kookpunt te hoog is, of liever dat de door hem bepaalde dampdrukken te laag zijn aangegeven.

Houden wij aan de door ons berekende waarde $T_k = 3730°$ vast, dan zou met $T_k : T_s = 1{,}6$ de ware kookpuntstemperatuur $T_s = \underline{2330°}$ abs. zijn in plaats van 2543° abs., zooals GREENWOOD aangeeft, terwijl de waarde van f_s^{10} dan $= 4{,}69$, d. w. z. $f_s = \underline{10{,}8}$ zou zijn.

6. Lood. Nemen wij hier $\sqrt{a_k} = \mathbf{40} \cdot 10^{-2}$ aan, en $b_k = \overline{320} \cdot 10^{-5}$ (weer 55 eenheden hooger dan bij tin, hoewel dit door het ontbreken van *verbindingen*, waarvan de kritische temperatuur en druk bekend zijn, niet kan gecontroleerd worden), dan wordt met $2\gamma = 3{,}35$, $\lambda = 0{,}855$:

$$T_k = \frac{69{,}16 \times 1600}{32{,}0} = \underline{3460°} \text{ abs.}$$

De waarde van 2γ is dan $= 1 + 0{,}04 \times 58{,}8 = \underline{3{,}35}$, en men vindt voor D_0:

$$D_0 = \frac{3{,}35 \times 207{,}2}{320 \cdot 10^{-5} \times 22412} = \frac{694{,}2}{71{,}72} = \underline{9{,}68}. \text{ (berekend)}$$

Gevonden is bij de gewone temperatuur $D = 11{,}4$, zoodat 9,7 ongeveer 15 % te laag zou zijn — tenzij hier, evenals bij tin, het lood bij lagere temperatuur in een minder dichte modificatie overgaat. De onderzoekingen van COHEN en HELDERMAN (zie o. a. Z. f. ph. Ch. **74**, 202 (1910) en **89**, 733 (1915)) wijzen reeds op het bestaan van zelfs meer dan twee allotrope vormen.

Voor den kritischen druk vinden wij:

$$p_k = \frac{0{,}0317 \times 1600 \cdot 10^{-4}}{1024 \cdot 10^{-8}} = \underline{490} \text{ atm.}$$

Voor het kookpunt is door GREENWOOD (1911) gevonden 1525° C. = 1798° abs.; door v. WARTENBERG (1908) 1580° C. = 1853° abs. De beide waarden verschillen niet veel. Neemt men de middelwaarde $T_s = \overline{1825}$ abs. als juist aan, dan wordt $T_k : T_s = \overline{1{,}90}$, wat zeer hoog is; en wordt $f_s^{10} = 2{,}69 : 0{,}9 = 2{,}99$, d. w. z. $f_s = \overline{6{,}9}$, terwijl $f_k = 8\gamma = \overline{13{,}4}$ wordt verwacht. De waarde van f_s zou dus veel te laag uitvallen. En daar $T_{tr} = 327°{,}3$ C. $= 600°{,}4$ abs. is, zoo zou $T_k : T_{tr} = \overline{5{,}76}$ worden. Wellicht is de kritische temperatuur wat te hoog aangenomen. Uit de dampdrukbepalingen van GREENWOOD zou voor T_k een temperatuur iets beneden 3000° volgen. Maar dan zou b_k niet $= 320 \cdot 10^{-5}$, maar b.v. nogmaals 55 eenheden hooger moeten worden aangenomen, dus $b_k = \overline{375} \cdot 10^{-5}$. Met het oog op de na het tin tusschengeschoven Cerium-Tantalium-periode is dit wellicht niet onwaarschijnlijk. Wij hadden dan met $2\gamma = \overline{3{,}19}$, $\lambda = 0{,}868$ voor T_k de waarde $70{,}23 \times 1600 : 37{,}5 = \underline{3000°}$ abs. verkregen, in

volledige overeenstemming met de proeven van GREENWOOD. Maar voor D_0 zou dan een nòg lagere waarde berekend worden, nl. 660,9 : 84,05 = 7,86. De waarde van p_k ware = 0,0321 × 1600.10⁻⁴ : : 1406,25.10⁻⁸ = 370 atm. geworden, terwijl de beide verhoudingen $T_k : T_s$ en $T_k : T_{tr}$ resp. = 1,64 en 5 zouden gevonden zijn.

De bepalingen van GREENWOOD nu gaven het volgende.

$T = 1588$	1683	1798	2143	2373 abs.
$p = 0{,}138$	0,350	1,0	6,3	11,7 atm.
$log^{10} p = 0{,}13988(-1)$	0,54407(−1)	0	0,79934	1,06819
$T\, log^{10} p = 222{,}1-1588$	915,7—1683	0	1713	2535

Een zelfde berekening als bij tin levert tusschen elk opeenvolgend tweetal waarnemingen:

$f^{10} + log^{10} p_k =$	6,301	6,672	4,965	3,573
$f^{10} T_k =$	11372	11996	8927	5944

Uit de beide laatste berekende waarden voor $f^{10} + log^{10}\, p_k$ en $f^{10}\, T_k$ blijkt wel de onnauwkeurigheid der GREENWOOD'sche dampdrukbepalingen, vooral bij temperaturen hooger dan 2000° abs. (hetzelfde dus als bij tin). Immers daar $log^{10}\, p_k = 2{,}69$ à 2,57, alzoo gemiddeld ongeveer 2,63 bedraagt, zoo zou uit de laatste bepalingen volgen $f^{10} = 2{,}34$ à 0,94, hetgeen geheel onmogelijk is. En neemt men omgekeerd voor f^{10} de waarschijnlijke waarde 4 aan, dan zou uit genoemde bepalingen voor T_k volgen de veel te lage waarden 2200° à 1500° abs. Wij moeten dus, zoowel bij tin als bij lood, de dampdrukbepalingen boven 2000° abs. als onjuist verwerpen. Houdt men alleen rekening met die beneden 2000°, zoo vindt men met $log^{10} p_k = 2{,}63$ de waarden $f^{10} = 3{,}67$, resp. 4,04, gevende $T_k = 3100$ à 2970°, gemiddeld 3035° abs.; in uitstekende overeenstemming met de door ons berekende waarde van T_k, wanneer $b_k = 375 \,.\, 10^{-5}$ wordt aangenomen (n.l 3000°). Maar in slechte overeenstemming met de berekende waarde van T_k bij aanname van $b_k = 320 \,.\, 10^{-5}$, n.l. 3460° abs. Het is inderdaad moeilijk hier een keuze te doen; wij weten niet in hoeverre de waarnemingen van GREENWOOD beneden 2000° betrouwbaar zijn. Dat evenwel v. WARTENBERG voor het kookpunt een slechts weinig verschillende waarde vond, is een reden om voor het kookpunt de middelwaarde 1825° als vrij nauwkeurig aan te nemen. Maar dàn kan de kritische temperatuur allicht niet hooger zijn dan 2900° à 3100° (naarmate men $T_k : T_s = 1{,}6$ of 1,7 neemt). Houden wij dus vast aan de waarde 3000° abs. [1]), welke verkregen wordt met $b_k = 375 \,.\, 10^{-5}$,

[1]) GULDBERG (1887) geeft ook voor lood de veel te lage waarde $T_k = 2000°$ abs. aan. Voor kwik hetzelfde: 1000° abs., wat eveneens te laag is.

dan wordt $T_k : T_s = 1{,}64$. Daar $log^{10}\,370 = 2{,}57$ is, zoo wordt $f_s^{10} = 2{,}57 : 0{,}64 = 4{,}0$, d.w.z. $f_s = 9{,}2$, terwijl voor $f_k = 4 \times 2\gamma$ de waarde 12,8 verwacht wordt. (Uit de waarnemingen van GREENWOOD volgt met $log^{10}\,p_k = 2{,}57$ voor f_s^{10} de waarde 3,73, resp. 4,10, wat zeer goed met bovenstaande waarde 4,0 overeenstemt).

7. Recapitulatie. Vereenigen wij de boven voor de elementen

	$\sqrt{a_k} \cdot 10^2$	$b_k \cdot 10^5$	T_k (abs.)	p_k (atm.)	2γ	λ	D_0 (berek.)	D_0 (gevonden)	T_s	T_{tr}	$\frac{T_k}{T_s}$	$\frac{T_k}{T_{tr}}$	f_s	f_k
C	**32**	100	6470	2970	4,22	0,781	2,26	2,255	4200	—	1,54	—	14,8	16,9
Si	**34**	155	4920	1450	3,81	0,816	3,10 ?	2,50	(3080)	1700	(1,6)	2,9	(12,1)	15,2
Ge	**36**	210	4170	910	3,58	0,835	5,52	5,47	(2600)	1230	(1,6)	3,4	(11,4)	14,3
Sn	**38**	265	3730	650	3,44	0,847	6,87	6,6 à 7,3	(2330)	505	(1,6)	7,4	(10,8)	13,8
			4450 ? (uit Gr.)						2543 ? (Gr.)					
Pb	**40**	(320)	3460 ?	490	3,35	0,855	9,68 ?	11,4	1825	600	1,90 ?	5,8	6,9 ?	13,4
		375	3000 (uit Gr.)	370	3,19	0,868	7,86 ?				1,64	5,0	9,2	12,8

der koolstofgroep gevonden waarden van $\sqrt{a_k}$, b_k, T_k, p_k, etc. in een samenvattende tabel, dan verkrijgen wij het volgende overzicht. Voor lood hebben wij zoowel de waarden gegeven, welke met $b_k = 320 . 10^{-5}$ correspondeeren, als die welke met $b_k = 375 . 10^{-5}$ overeenstemmen. (Zie tabel p. 53.)

B. De Nevengroep Titanium, Zircon, Cerium, Thorium.

8. Titanium. Beschouwen wij ten slotte nog kortelijk de nevengroep van het Titaan. Hier ontbreken de gegevens nog meer, daar wij zelfs door verbindingen, waarvan de kritische temperatuur is bepaald, niet geöriënteerd zijn aangaande de vermoedelijke waarden van b_k. Wij kunnen dus niet anders doen dan deze bij benadering, tusschen die der elementen der hoofdgroep in, aannemen. Zoo zouden wij kunnen stellen:

	Ti	*Zr*	*Ce*	*Th*
$b_k . 10^5 =$	182,5	237,5	292,5	402,5
$\sqrt{a_k} . 10^2 =$	35	37	39	41

Wat Titanium betreft, zoo vinden wij met $2\gamma = 3{,}68$, $\lambda = 0{,}827$:

$$T_k = \frac{66{,}92 \times 1225}{18{,}25} = \underline{4490°} \text{ abs.}$$

Hierdoor wordt $2\gamma = 1 + 0{,}04 \times 67{,}0 = \underline{3{,}68}$. Voor D_0 wordt dan berekend:

$$D_0 = \frac{3{,}68 \times 48{,}1}{182{,}5 . 10^{-5} \times 22412} = \frac{177{,}0}{40{,}90} = \underline{4{,}33}. \text{ (berekend)}$$

Gevonden is bij gewone temperaturen 3,99 (amorph, 85,65%, d.w.z. 3,2 % O_2 + 11,15% ijzer) door Weisz en Kaiser (1910) en 5,17 (gesmolten 97,4%) door dezelfden. Moissan (1895) en Meijer (1899) vonden 4,87 (gesmolten, 2 % C); Hunter vond eindelijk in 1910 de waarde 4,50 (100%). De juiste waarde zal dus in elk geval wel inliggen tusschen 4 en 5, zoodat de door ons berekende waarde wederom tamelijk goed overeenstemt.

Voor het smeltpunt is door Burgess en Waltenberg (1914) gevonden 1795°, door Hunter (1910) 1800° à 1850°. Nemen wij rond 1800° C. = 2073° abs. aan, dan wordt $T_k : T_{tr} = \underline{2{,}17}$. Voor p_k eindelijk hebben wij:

$$p_k = \frac{0{,}0306 \times 1225 . 10^{-4}}{333{,}06 . 10^{-8}} = \underline{1130 \text{ atm.}}$$

9. Zircon. Hier is met $2\gamma = 3{,}51$, $\lambda = 0{,}841$:

$$T_k = \frac{68{,}09 \times 1369}{23{,}75} = \underline{3920} \text{ abs.}$$

Hieruit volgt dan $2\gamma = 1 + 0{,}04 \times 62{,}7 = \underline{3{,}51}$, zoodat voor D_0 berekend wordt:

$$D_0 = \frac{3{,}51 \times 90{,}6}{237{,}5 \,.\, 10^{-5} \times 22412} = \frac{317.6}{52{,}72} = \underline{6{,}02} \text{ . (berekend)}$$

Dit steint alweer vrij goed overeen met de experimenteel gevonden waarde, nl. 5,95 à 6,39 (WEDEKIND en LEWIS, 1910) en 6,40 (WEISZ en NEUMANN, 1910). De eerstgenoemde autoren werkten resp. met poedervormig (96,5 %) en gesmolten Zircon (91,3 à 96,5 %); de beide laatstgenoemden met bijna zuiver gesmolten materiaal (99,7 à 100 %). De door ons berekende waarde schijnt iets te laag te zijn. Wellicht is b_k te hoog aangenomen.

Voor het smeltpunt is door v. BOLTON (1910), alsook door WEDEKIND en LEWIS (1910) gevonden de buitengewoon hooge temperatuur van 2350° (97 %), d. w. z 2623° abs., zoodat dan $T_k : T_{tr} = \underline{1{,}50}$ zou bedragen. Ook uit dit te lage bedrag zou volgen dat de kritische temperatuur tengevolge der te hoog aangenomen waarde van b_k te laag is berekend.

Neemt men voor $b_k . 10^5$ in plaats van 237,5 de waarde 210 aan, die ook voor Germanium geldt, dan wordt T_k ongeveer 4400°, en verheft zich de verhouding $T_k : T_{tr}$ van 1,5 tot 1,7, terwijl de berekende grensdichtheid iets grooter dan 7 wordt, dus thans iets te groot.

Voor p_k berekent men:

$$p_k = \frac{0{,}0312 \times 1369 \,.\, 10^{-4}}{564{,}06 \,.\, 10^{-8}} = \underline{760} \text{ atm.}$$

10. Cerium. Met $2\gamma = 3{,}39$, $\lambda = 0{,}851$ berekenen wij:

$$T_k = \frac{68{,}86 \times 1521}{29{,}25} = \underline{3580}° \text{ abs.}$$

Voor 2γ volgt hieruit $2\gamma = 1 + 0{,}04 \times 59{,}8 = \underline{3{,}39}$, zoodat wij verkrijgen:

$$D_0 = \frac{3{,}39 \times 140{,}25}{292{,}5 \times 22412} = \underline{7{,}25} \text{ . (berekend)}$$

Gevonden is 6,92 (98 %) door HIRSCH (1912) en 7,04 door MUTHMANN en WEISZ (1904). De berekende waarde is dus wellicht *iets* te hoog.

Daar voor het smeltpunt gevonden is 635° (98 %) door HIRSCH, en 623° C. door MUTHMANN en WEISZ, zoo kunnen wij de middelwaarde 629° C. = 902° abs. als vrij nauwkeurig aannemen, zoodat $T_k : T_{tr} = \underline{3{,}97}$ wordt.

Voor p_k wordt gevonden:

$$p_k = \frac{0,0315 \times 1521 \,.\, 10^{-4}}{855,6 \,.\, 10^{-8}} = \underline{560} \text{ atm.}$$

11. Thorium. Daar $2\gamma = 3,17$ blijkt te zijn, dus $\lambda = 0,870$ is, zoo wordt

$$T_k = \frac{70,40 \times 1681}{40,25} = \underline{2940^\circ} \text{ abs.}$$

Daardoor wordt 2γ inderdaad $= 1 + 0,04 \times 54,2 = \underline{3,17}$, en vinden wij voor D_0:

$$D_0 = \frac{3,17 \times 232,15}{402,5 \,.\, 10^{-5} \times 22412} = \frac{735,9}{90,21} = \underline{8,16} \text{ . (berekend)}$$

Deze waarde stemt vrij goed overeen met de oudere dichtheidsbepalingen (1863), welke 7,7 à 7,8 gaven — maar slecht met de latere van NILSON (1882), die 11,0, en van v. BOLTON (1908), die zelfs 12,2 vindt. De waarde van b_k is dus wellicht te hoog aangenomen.

Dit komt ook uit in de waarde van $T_k : T_{tr}$. Voor het smeltpunt is nl. gevonden door v. WARTENBERG (1910) 1700 à 1755° C. (Het Thorium bevatte slechts 0,15 °/₀ C). Nemen wij 1727° C. aan, d. w. z. 2000° abs., zoo zou $T_k : T_{tr} = \underline{\underline{1,47}}$ worden, hetgeen wederom te laag schijnt. Hetzelfde dus als bij Zircon. Nemen wij voor b_k in plaats van $402,5 \,.\, 10^{-5}$ de waarde $375 \,.\, 10^{-5}$ aan, welke ook voor lood geldt, dan wordt T_k iets hooger, en voor D_0 volgt dan een waarde in de buurt van 9,5, dus nog altijd te laag.

Voor p_k vindt men eindelijk:

$$p_k = \frac{0,0322 \times 1681 \,.\, 10^{-4}}{1620 \,.\, 10^{-8}} = \underline{330} \text{ atm.}$$

12. Samenvatting. Recapituleeren wij ook hier het gevondene in een eindtabel, dan verkrijgen wij het volgende overzicht.

	$\sqrt{a_k} . 10^2$	$b_k . 10^5$	T_k (abs.)	p_k (atm.)	2γ	λ	D_0 (berek.)	D_0 (gevonden)	$\frac{T_k}{T_{tr}}$
Ti	35	182,5 ?	4490	1130	3,68	0,827	4,33	4 à 5	2,2
Zr	37	237,5 ?	3920	760	3,51	0,841	6,02	6 à 6,4	1,5 ?
Ce	39	292,5 ?	3580	560	3,39	0,851	7,25	6,9 à 7,0	4,0
Th	41	402,5 ?	2940	330	3,17	0,870	8,16 ?	8 à 12	1,5 ?

13. Conclusie. Uit al het voorgaande volgt ten duidelijkste, dat — om de elementen der koolstofgroep (en der Titaniumgroep) te bepalen — de waarden der *moleculaire attracties* $\sqrt{a_k} \cdot 10^{-2}$ *zeer hoog* moeten worden genomen, loopende van **32** bij koolstof tot **40** bij lood. Deze waarden zijn *zeer veel hooger* dan de *restaantrekkingen* bij de *verbindingen* dezer elementen, welke van 3 tot 11 loopen, zooals wij vroeger hebben gezien. (Zie I tot IV). Dit beteekent dus niet anders dan dat we hier met **vrije atomen** te doen hebben, welke een zooveel grootere aantrekking openbaren dan de gebonden atomen in het molecuul.

Zoo is bv. bij koolstof, dat aan alle zijden symetrisch door atomen of atoomgroepen omringd is, als in CH_4, CCl_4, C_2H_6 etc., $\underline{\sqrt{a} = 0}$. Bij dubbelgebonden C, als bij C_2H_4, C_6H_6, C_4H_4S vindt men $\underline{\sqrt{a} = 1,55 \cdot 10^{-2}}$, terwijl men bij driedubbel gebonden C, zooals bij C_2H_2 (alsook bij CO, CO_2, CS_2, etc.) de *volle* restwaarde $\underline{\sqrt{a} = 3,1 \cdot 10^{-5}}$ vindt (zie I). Maar eerst bij de *vrije* atomen in het *element* koolstof (C_1) vindt men de zooveel hoogere, *tienmaal* hoogere, waarde $\underline{\sqrt{a} = 32 \cdot 10^{-2}}$.

En tot dit feit — ook bij de andere elementen — kunnen de kleine afwijkingen tusschen theorie en experiment, welke nog overblijven, niets afdoen. Of ten slotte de waarde 32 misschien door 33, of de waarde 40 door 41 of 42 zal moeten worden vervangen — het verandert aan het bovenstaande niet het minste. En het is opmerkelijk, dat ook de elementen der nevengroep Ti, Zr, Ce, Th., waarvan zoo weinig bekend is, toch ten duidelijkste dit belangrijke feit bevestigen. Trouwens reeds bij *Antimonium* en *Bismuth* (zie IV) vonden wij dit met $\underline{\sqrt{a_k} = 32,5}$, resp. $\underline{36 \cdot 10^{-2}}$ ontwijfelbaar uitgesproken.

Wat de waarden van b_k betreft, deze blijken dezelfden te zijn als die, welke ook uit de verbindingen (indien aanwezig) werden berekend — iets wat van te voren wel kon worden verwacht.

In de volgende mededeeling hoop ik de uiterst belangrijke elementen der *alkalimetalen*-groep, benevens die der nevengroep Cu, Ag, Au te behandelen.

Clarens, Mei 1917.

Wiskunde. De Heer BROUWER biedt een mededeeling aan van den Heer B. P. HAALMEYER: *„Over elementairoppervlakken der derde orde"*. (Eerste mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer HENDRIK DE VRIES).

Inleiding. Het bestaan van reëele rechte lijnen op cubische oppervlakken is bekend. In Math. Ann. 76 tracht C. JUEL het bestaan van rechten aan te toonen op zekere oppervlakken der derde orde, welke niet-analytisch worden gedefinieerd en welke hij elementairoppervlakken noemt. Zijne methoden zijn echter niet steeds overtuigend, en sommige condities welke hij aan zijne oppervlakken stelt, lijken gezocht en weinig bevredigend. In het volgende zal gepoogd worden om elementairoppervlakken der derde orde op natuurlijke wijze in te voeren en het bestaan van minstens één rechte op zulk een oppervlak te bewijzen. Ons uitgangspunt wordt gevormd door de theorie der elementairkrommen der derde orde, welke JUEL uitvoerig heeft ontwikkeld in de Verslagen der Deensche Academie, 7de serie, t. 11 n. 2. Verder zullen we hoofdzakelijk gebruiken bekende theorema's uit de Analysis Situs en de theorie der puntverzamelingen.

Bij de uitvoering van dit onderzoek zijn vele opmerkingen verwerkt, welke ik verschuldigd ben aan Prof. L. E. J. BROUWER, die ook mijn aandacht op dit onderwerp heeft gevestigd.

Definities en formuleering van het probleem. Een open Jordansche kromme, die tezamen met het rechtelijnsegment tusschen haar eindpunten de grens van een convex gebied vormt, wordt genoemd *convexboog*. Deze convexbogen vormen het bouwmateriaal voor de elementairkrommen. Laat een puntverzameling bestaan uit een eindig aantal convexbogen zóó, dat zij het continue beeld is van een cirkel. Aan elk punt van den cirkel moet één en niet meer dan één punt der verzameling beantwoorden. Verder moet de *raaklijn* (*steunlijn*, *Stütze*) continu veranderen met het correspondeerende punt van den cirkel, en ten slotte mag de puntverzameling geen rechtelijnsegmenten, maar wel heele rechten bevatten. Een afgesloten puntverzameling, bestaande uit een eindig of aftelbaar oneindig aantal der hierboven gedefinieerde verzamelingen, noemt men een *elementairkromme*. Geïsoleerde punten worden toegelaten, hoewel raaklijnen in de gewone beteekenis daar verdwijnen.

Men noemt een elementairkromme *van de n-de orde,* wanneer rechten bestaan welke n, maar geen rechten welke meer dan n punten met de kromme gemeen hebben (tenzij de kromme de geheele rechte bevat).

In hoofdzaak zullen wij beschouwen elementairkrommen der derde orde. We laten hier volgen eenige der resultaten van JUEL welke het meest gebruikt zullen worden.

De mogelijke vormen van elementairkrommen der derde orde zijn:

1. Eén enkele trek van de derde orde zonder dubbelpunt of keerpunt.

2. Eén enkele trek van de derde orde met keerpunt (dit zijn doornkeerpunten, snavelkeerpunten kunnen niet voorkomen).

3. Eén enkele trek van de derde orde met dubbelpunt (d. i. een trek van de derde orde en een van de tweede [1]) die alleen het dubbelpunt gemeen hebben en daar elk een hoek vormen).

4. Eén trek van de derde en één van de tweede orde [1]) (d. i. ovaal, grens van convex gebied) die geen punten gemeen hebben.

5. Eén trek van de derde orde en een geïsoleerd punt.

6. Rechte en ovaal [1]).

7. Rechte en geïsoleerd punt.

8. Drie rechten.

Als snijpunt met rechte tellen:

dubbel: gewoon punt (d. i. inwendig punt van convexboog) op raaklijn, geïsoleerd punt op elke lijn, keerpunt op elke lijn behalve op keerpuntsraaklijn, en dubbelpunt op elke lijn behalve op de nadere raaklijnen.

drievoudig: buigpunt op raaklijn, keerpunt op raaklijn en dubbelpunt op nadere raaklijnen.

Andere snijpunten tellen steeds enkel.

We definieeren als *elementairoppervlak der derde orde* F^3 een puntverzameling in de projectieve R_3, welke de volgende twee eigenschappen heeft [2]):

1. F^3 beantwoordt aan de meest algemeene definitie van tweedimensionaal continuum [3]).

---

[1]) Deze krommen der tweede orde kunnen naar of door het oneindige gaan. We denken onze figuren steeds in de projectieve ruimte.

[2]) Het zal wel aanbeveling verdienen om deze definitie nog iets ruimer te maken. Om kegelpunten toe te laten moet de eerste conditie ruimer geformuleerd worden, terwijl om degeneraties mogelijk te maken beide condities moeten worden herzien. De definitie zal ten slotte zoo moeten worden opgesteld, dat geen essentieele veranderingen noodig zijn om oppervlakken van hoogere orde dan de derde te definieeren.

[3]) Zie BROUWER, Math. Ann. 71, p. 97 en volgende.

2. Elke vlakke doorsnede van F^3 is een elementairkromme der derde orde.

We gaan bewijzen dat de onderstelling volgens welke F^3 geen enkele rechte zou bevatten tot een contradictie voert. Daarmee is dan aangetoond dat F^3 minstens één rechte bevat. Het bewijs is gesplitst in twee deelen:

In het *eerste deel* toonen we aan: *de raaklijnen aan vlakke doorsneden gaande door een willekeurig punt A van F^3, dat niet gelegen is op een rechte van F^3, vormen een plat vlak,* dat we noemen *raakvlak* aan F^3 in A. Er kan slechts één uitzonderingspunt zijn dat het volgende karakter vertoont: het is geïsoleerd in elk vlak behalve in de vlakken door één lijn en in deze is het keerpunt met die lijn tot raaklijn.

In het *tweede deel* wordt de genoemde tegenstrijdigheid afgeleid uit de onderstelling dat geen enkel punt van zekere vlakke doorsnede gelegen is op een rechte van F^3, wat neerkomt op de aanname dat F^3 geen enkele rechte bevat.

Eerste deel. De stelling wordt als volgt gesplitst:

1. Wanneer A geïsoleerd is in een vlak α, dan is α raakvlak in A of A is uitzonderingspunt.

2. Er is hoogstens één uitzonderingspunt mogelijk.

3. Wanneer A dubbelpunt is in een vlak α en keerpunt in niet meer dan één vlak, dan is α raakvlak.

4. Wanneer A keerpunt is in één en niet meer dan één vlak α, dan is α raakvlak.

5. Wanneer A keerpunt is in twee verschillende vlakken, dan is A uitzonderingspunt.

6. Door A gaat minstens één vlak waarin A is hetzij geïsoleerd-, hetzij dubbel-, hetzij keerpunt.

§ 1. *Wanneer A geïsoleerd is in een vlak α, dan is α raakvlak of A is uitzonderingspunt.*

We beginnen met een vlak te construeeren waarin A niet geïsoleerd is. De omgeving van A op F^3 is het (1,1) continue beeld van de omgeving van een punt in een plat vlak, dus kan een fundamentaalreeks van punten $A_1, A_2, A_3 \ldots$ op F^3 gekozen worden met A als eenig grenspunt. Zij a een willekeurige lijn door A in α en $\beta_1, \beta_2, \beta_3 \ldots$ de vlakken door a en $A_1, A_2, A_3 \ldots$ respectievelijk. Deze vlakken hebben minstens één limietvlak β door a. Wanneer A geïsoleerd is in elk der vlakken $\beta_1, \beta_2 \ldots$, laten we zien dat A niet geïsoleerd is in β.

In een vlak waarin A geïsoleerd is, vormen de overige punten van F^3 een trek der derde orde of een rechte. Deze restkromme is een afgesloten puntverzameling (zij is de continue afbeelding van een cirkel) en heeft dus een minimumafstand van A. Zij deze minimumafstand ε_1 in β_1, ε_2 in β_2 enz. Wanneer een punt B de restkromme in β_1 doorloopt, verandert de afstand AB continu van ε_1 tot ∞, in β_2 van ε_2 tot ∞ enz. (wanneer een punt A ligt op afstanden b_1 en b_2 van twee punten B_1 en B_2 eener samenhangende puntverzameling, dan behoort bij elke b_3 zoodanig dat $b_1 > b_3 > b_2$ minstens één punt der verzameling waarvoor $AB_3 = b_3$).

De reeks $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 \ldots$ nadert tot nul. Zij $\delta_1, \delta_2, \delta_3 \ldots$ een afdalende deelreeks en laten de correspondeerende vlakken zijn β_{δ_1} β_{δ_2} β_{δ_3} ...

In β_{δ_2} kiezen we een punt B_2' van F^3 zóó dat $\delta_1 > AB_2' > \delta_2$
,, β_{δ_3} ,, ,, ,, ,, B_2'' ,, ,, ,, ,, $\delta_1 > AB_2'' > \delta_2$
en ,, ,, B_3' ,, ,, ,, ,, $\delta_2 > AB_3' > \delta_3$
In β_{δ_4} kiezen we een punt B_2''' ,, ,, ,, ,, $\delta_1 > AB_2''' > \delta_2$
en ,, ,, B_3'' ,, ,, ,, ,, $\delta_2 > AB_3'' > \delta_3$
en ,, ,, B_4' ,, ,, ,, ,, $\delta_3 > AB_4' > \delta_4$
enz.

$B_2', B_2'', B_2''' \ldots$ hebben grenspunt B_2 in β zóó dat $\delta_1 \geqq AB_2 \geqq \delta_2$
$B_3', B_3'', B_3''' \ldots$,, ,, B_3 ,, β ,, ,, $\delta_2 \geqq AB_3 \geqq \delta_3$
enz.

F^3 is afgesloten, dus $B_2, B_3, B_4 \ldots$ behooren alle tot F^3. Verder is $\delta_1, \delta_2, \delta_3 \ldots$ een tot nul convergeerende reeks, dus is A grenspunt van F^3 in vlak β.

We gaan nu een eindigen bol om A construeeren waarbinnen F^3 geheel aan één kant van α ligt (behalve het punt A in α). A is geïsoleerd in α, dus bestaat om A in α een eindige cirkel c die geen verdere punten van F^3 bevat.

Zij b de bol om A gaande door c. De omgeving van A op F^3 is het (1,1) continue beeld van de omgeving van een punt in een plat vlak. Laat hierbij A_1 met A correspondeeren. De afbeelding is (1,1) continu, dus er bestaat een eindige cirkel c_1 om A_1 zóó dat alle inwendige punten van c_1 correspondeerende punten hebben binnen bol b, en een bol b' concentrisch met b gevonden kan worden zóó dat alle punten van F^3 binnen b' correspondeerende punten hebben binnen c_1.

Stel binnen b' lag F^3 niet geheel aan één kant van α, dan kan als volgt een tegenspraak worden verkregen:

Kies twee punten B en C van F^3 binnen bol b' en aan verschillende zijden van α. De correspondeerende punten B_1 en C_1 liggen binnen c_1 en kunnen verbonden worden door een open Jordansche

kromme, niet gaande door A_1 en geheel binnen c_1. Het beeld K van deze kromme op F^3 is afgesloten en samenhangend (beide deze eigenschappen zijn invariant voor (1,1) continue transformaties). K ligt geheel binnen b, bevat punten aan beide zijden van a, maar geen punt van a zelf (A is het eenige inwendige punt van c dat tot F^3 behoort). K zou dus gesplitst zijn in twee afgesloten verzamelingen, één aan elken kant van a, maar dit is onmogelijk daar K samenhangend is.

Resumeerende: Door de lijn a gaat een vlak α waarin A geïsoleerd, en een vlak β waarin A niet geïsoleerd is. Bovendien kan men een omgeving van A aanwijzen, waarbinnen F^3 geheel aan één zijde van α ligt, laat ons zeggen *beneden* α. Hieruit volgt dat binnen die omgeving van A de doorsnede van F^3 en β geheel beneden lijn a ligt (altijd uitgezonderd het punt A dat *op* a ligt).

Op grond van de mogelijke vormen van elementairkrommen der derde orde blijven nu twee mogelijkheden over:

1. A is gewoon punt in β met a tot raaklijn.
2. A is keerpunt in β.

Laat A keerpunt in β zijn en b de keerpuntsraaklijn. In geen vlak door b kan A geïsoleerd zijn, daar de takken welke in het keerpunt in β samenkomen, punten van F^3 leveren aan beide zijden van elk dezer vlakken binnen elke omgeving van A. Maar *boven* α bestaat een eindige omgeving van A die geen punten van F^3 bevat, dus in elk vlak door b is A hetzij keerpunt, hetzij gewoon punt met raaklijn in α. We gaan aantoonen dat *wanneer A keerpunt in β is, het geen gewoon punt in twee andere vlakken door b kan zijn.*

Laten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots$ een reeks van evenwijdige vlakken zijn die steeds stijgend tot α convergeeren. Laten de snijpunten van b en $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots$ respectievelijk zijn $B_1, B_2, B_3 \dots$ Wanneer de vlakkenreeks hoog genoeg begint, heeft elk vlak $\alpha_1, \alpha_2 \dots$, een punt gemeen met elk der beide takken die in het keerpunt in β samenkomen. Laten deze punten zijn B_1' en B_1'', B_2' en B_2'', B_3' en B_3''.... Geen van deze punten kan geïsoleerd zijn in de vlakken $\alpha_1\, \alpha_2 \dots$, daar de keerpuntstakken in β punten van F^3 leveren aan beide zijden van elk dezer vlakken binnen elke omgeving van B_1' en B_1''....

Een fundamentaalreeks van samenhangende puntverzamelingen, elk met breedte $> p$ hebben tot limiet een samenhangende verzameling met breedte $\geq p$. Hieruit volgt dat voor n groot genoeg de punten B_n' en B_n'' niet gelegen kunnen zijn op oneven krommen in α_n, aangezien een oneven trek steeds oneindige breedte heeft en de limietverzameling dus een kromme in α zou zijn door A. Maar

wanneer voor n grooter dan zekere eindige waarde de punten B_n' en B_n'' noch geïsoleerd kunnen zijn, noch gelegen op een oneven trek, dan moeten zij liggen op even trekken, welke in dit geval niet anders kunnen zijn dan ovalen. Klaarblijkelijk contraheeren deze ovalen wanneer n toeneemt, en A is het eenige grenspunt.

Laten nu γ en δ de vlakken door b zijn waarin A verondersteld wordt gewoon punt te zijn (met raaklijnen in α). De snijlijnen van α_n met β, γ, δ noemen we respectievelijk a_n, c_n en d_n. Klaarblijkelijk zijn B_n' en B_n'' de snijpunten van a_n met het ovaal in vlak α_n. B_n is een punt van de keerpuntsraaklijn in β en B_n' en B_n'' liggen op de takken welke in het keerpunt samenkomen van verschillende zijden der raaklijn. Op lijn a_n ligt B_n dus tusschen B_n' en B_n'', m.a.w. B_n is inwendig punt van het ovaal in α_n. Hieruit volgt dat de lijnen c_n en d_n door B_n elk twee punten met het ovaal gemeen hebben, steeds gescheiden door B_n. Laten deze punten zijn C_n', C_n'', en D_n', D_n'' (fig. 1).

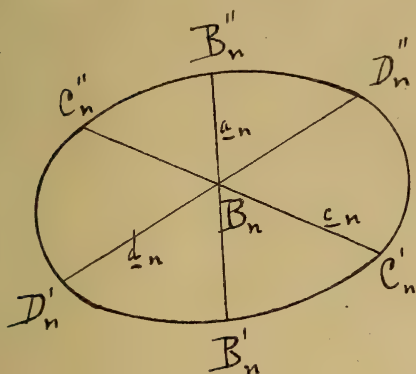


Fig. 1.

A is keerpunt in vlak β met b tot raaklijn, maar in γ en δ is A gewoon punt met raaklijn in α. Hieruit volgt dat door n groot genoeg te nemen de verhoudingen $\frac{B_n B_n'}{B_n C_n'}$ en $\frac{B_n B_n'}{B_n D_n'}$ willekeurig klein kunnen worden gemaakt, zelfs van de tweede orde t.o.v. den afstand der vlakken α en α_n. Verder blijven de hoeken tusschen a_n, c_n en d_n constant, dus voor n groot genoeg zullen de rechtelijnsegmenten $C_n' D_n'$ en $B_n B_n'$ geen punt gemeen hebben, en dit is in strijd met één der fundamenteele eigenschappen van ovalen.

De volgende vraag doet zich voor: Is het mogelijk dat A gewoon punt is in γ en δ en keerpunt in β maar met een keerpuntsraaklijn verschillend van b? Het antwoord zal negatief blijken. De notatie van snijpunten enz. blijft dezelfde als hierboven. In β zouden de keerpuntstakken in A aankomen van dezelfde zijde van b, maar in γ en δ zouden de takken in A samenkomen van verschillende zijden van b. Voor n groot genoeg zou het ovaal in α_n dus zóódanig zijn dat op de lijnen c_n en d_n het punt B_n gelegen is *tusschen* de snijpunten met het ovaal, maar op de lijn a_n zouden deze snijpunten aan dezelfde zijde van B_n liggen. Dit beteekent dat B_n tegelijk in- en uitwendig punt van het ovaal is: een contradictie.

Het voorgaande kan als volgt worden samengevat: A wordt ondersteld geïsoleerd te zijn in α, en b is een lijn door A niet gelegen in α.

Wanneer A nu gewoon punt is in twee verschillende vlakken door b, dan kan het geen keerpunt zijn in eenig ander vlak door b. Maar als A gewoon punt is in een vlak door b dan leveren de takken welke in dat vlak in A samenkomen punten van F^3 aan beide kanten van elk ander vlak door b binnen elke omgeving van A. In geen vlak door b is A dus geïsoleerd. Verder is een eindige omgeving van A boven α vrij van punten van F^3, dus in geen vlak kan A zijn dubbelpunt, buigpunt of gewoon punt met raaklijn niet gelegen in α. Wanneer A dus geïsoleerd is in α, en b een niet in α gelegen lijn door A is, kan het slot-resultaat als volgt worden geformuleerd: *Als er twee vlakken door b gaan waarin A gewoon punt is, dan is A gewoon punt in elk vlak door b, en al de raaklijnen liggen in α.*

In het voorgaande vonden we dat in β het punt A is:

1. Hetzij gewoon punt met a tot raaklijn.
2. Hetzij keerpunt.

Onderstellen we de eerste mogelijkheid. We wentelen a in β een weinig om A in beide richtingen tot a' en a''. Mits deze wentelingen klein genoeg zijn, hebben a' en a'' elk drie verschillende punten met F^3 gemeen [1]).

Op grond hiervan kan A in geen vlak door a' of a'' geïsoleerd-, dubbel-, of keerpunt zijn. Buigpunten zijn echter ook uitgesloten, daar één der beide takken van uit zoodanig punt zou vertrekken boven α, terwijl boven α een eindige omgeving van A geen punten van F^3 bevat. Blijft dus slechts de mogelijkheid dat in elk vlak door a' of a'', A gewoon punt is met alle raaklijnen in α, weer omdat *boven* α het punt A geïsoleerd is.

Zij c nu een willekeurige lijn door A niet gelegen in α of β. De twee vlakken door c en door a' en a'' respectievelijk vertoonen gewone punten in A. Maar op grond van het voorgaande resultaat vertoont dan elk vlak door c een gewoon punt in A en alle raaklijnen liggen in α.

[1]) Juel, loc. cit. Deensche Acad. Wanneer snijpunten worden geteld zooals in het voorgaande is uiteengezet, hebben een elementairkromme der derde orde en een willekeurige lijn in haar vlak hetzij drie punten, hetzij één punt gemeen. Een raaklijn in een gewoon punt A draagt dus nog een ander punt der kromme. Wordt deze raaklijn nu over een kleinen hoek om A gedraaid, dan gaat A over in twee enkel tellende snijpunten A en B. Er moet echter nog een ander snijpunt zijn, dus in haar nieuwe positie heeft de lijn drie verschillende snijpunten met de kromme gemeen.

c was echter een willekeurige lijn door A, slechts met de beperking niet in α of β te liggen. In elk vlak behalve α en β is A dus gewoon punt met raaklijn in α. Verder werd A ondersteld gewoon punt in β te zijn, en de raaklijn bleek in α te liggen. De eenige uitzondering is dus het vlak α zelf, waarin A geïsoleerd is en welk vlak blijkbaar geheel beantwoordt aan onze definitie van raakvlak.

We beschouwen nu de tweede mogelijkheid: A is geïsoleerd in α en keerpunt in β. Zij b de keerpuntsraaklijn. In geen vlak door b kan A gewoon punt zijn, want dan kon volgens het voorgaande A geen keerpunt in β zijn. Verder kan A in geen vlak door b geïsoleerd zijn, aangezien b slechts het punt A met F^3 gemeen heeft. In aanmerking nemende dat een eindige omgeving van A boven α geen punten van F^3 bevat, blijft slechts over de mogelijkheid dat A keerpunt is in elk vlak door b. b is keerpuntsraaklijn in elk van deze vlakken, daar b alleen A met F^3 gemeen heeft.

Nu telt een keerpunt dubbel op elke lijn behalve de raaklijn, dus elke lijn door A ($\neq b$) heeft één en slechts één ander punt met F^3 gemeen, aangezien in het vlak door die lijn en b het punt A keerpunt is met b tot raaklijn. In een vlak door A dat b niet bevat heeft *elke* lijn door A dus één en niet meer dan één ander punt met F^3 gemeen. A is dus geïsoleerd in elk vlak dat b niet bevat en beantwoordt dus aan onze definitie van uitzonderingspunt.

Résumé van deze eerste paragraaf:

Ondersteld werd dat A geïsoleerd is in α. Een vlak β werd geconstrueerd waarin A niet geïsoleerd is. Uit het ondersteIde volgde dat A in β is hetzij gewoon punt met raaklijn in α, hetzij keerpunt. In het eerste geval bleek α raakvlak te zijn, terwijl de tweede onderstelling tot de conclusie leidde dat A uitzonderingspunt is.

§ 2. *Er is hoogstens één uitzonderingspunt mogelijk.*

Stel er waren twee uitzonderingspunten: A en B. In een vlak door A en B bestaan vier a priori mogelijkheden:

1. A en B zijn beide geïsoleerd.
2. A en B zijn beide keerpunt.
3. A is geïsoleerd en B is keerpunt.
4. A is keerpunt en B is geïsoleerd.

Geen elementairkromme der derde orde kan echter twee keerpunten, twee geïsoleerde punten, of één van elk hebben, dus de gewenschte contradictie is verkregen.

§ 3. *Wanneer A dubbelpunt is in een vlak a en keerpunt in niet meer dan één vlak, dan is a raakvlak.*

De punten van F^3 gelegen in vlak a vormen een elementair-

kromme der derde orde K met dubbelpunt in A. A is snijpunt van twee convexbogen K_1 en K_2. Laat c een cirkel zijn om A in α. Door c klein genoeg te nemen kan men zorgen dat alle punten van K gelegen binnen c behooren tot $K_1 + K_2$, en verder dat c slechts twee punten, C en E, gemeen heeft met K_1, en eveneens slechts twee, D en F, met K_2.

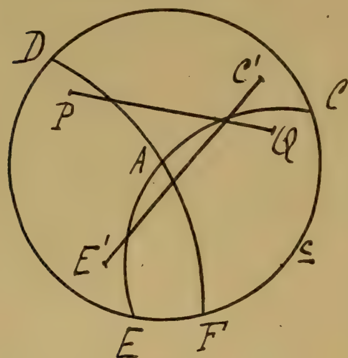


Fig. 2.

De takken AC, AD, AE en AF zijn verbonden door 4 puntverzamelingen I, II, III en IV, zonder gemeenschappelijke punten, welke alle behooren tot F^3 en waarvan elk geheel gelegen is aan één zijde van α.

Betreffende deze vier puntverzamelingen bestaan op grond van de stelling van JORDAN voor de ruimte [1]) twee mogelijkheden:

De *eerste mogelijkheid* komt hierop neer, dat AC en AD door I, AD en AE door II, AE en AF' door III en AF en AC door IV worden verbonden. Laat boog CE zijn *hollen* kant naar F keeren en nemen we een oogenblik aan dat III en IV beide boven α gelegen zijn. Laten we nu een rechtelijnsegment van boven af evenwijdig tot $E'C'$ convergeeren, dan zou dat segment ten slotte zoowel met III als met IV minstens twee punten gemeen moeten krijgen: een ongerijmdheid. Dus kunnen III en IV niet aan denzelfden kant van α liggen. Keert DF haar hollen kant naar E toe, dan kunnen ook II en III niet aan denzelfden kant van α liggen. Dus II en IV liggen aan denzelfden kant van α, maar dan ligt I zeker aan den anderen kant, want lagen alle drie aan denzelfden kant van α, dan zou een lijnsegment dat van dien kant evenwijdig tot PQ convergeert ten slotte minstens één punt gemeen krijgen met II en IV elk en minstens twee met I, dus totaal minstens vier, wat weer onmogelijk is. De conclusie is derhalve dat of I en III boven en II en IV onder α liggen of omgekeerd.

De tweede mogelijkheid komt hierop neer, dat AC en AE boven α door I, AE en AF boven of beneden α door II, AF en AD beneden α door III, AD en AC boven of beneden α door IV worden verbonden. Ligt dan IV beneden α en kiezen we in α een punt A' in de buurt van A en een punt D' in de buurt van D zóó, dat het rechtelijnsegment $A'D'$ boog AD snijdt zoowel bij A als bij D, dan moet een rechtelijnsegment, dat we van beneden af evenwijdig

[1]) BROUWER, Math. Ann. 71, p. 314.

tot $A'D'$ laten convergeeren, ten slotte zoowel met III als met IV minstens twee punten gemeen krijgen: een ongerijmdheid.[1]) De tweede op grond van de stelling van JORDAN toegelaten mogelijkheid is dus uitgesloten, en we mogen ons tot de eerste dier mogelijkheden beperken. We nemen steeds aan dat I en III boven, II en IV onder α liggen.

Klaarblijkelijk is de puntverzameling $I + AC + AD$ de (1,1) continue afbeelding van een vlak gebied met een deel van zijn grens. Binnen een eindige omgeving van het met A correspondeerende punt heeft dit gebied Jordansch karakter, aangezien de bogen AC en AD open Jordansche krommen zijn en de (1,1) continue afbeeldingen dus eveneens. Hetzelfde kan gezegd worden van $II + AD + AE$, $III + AE + AF$ en $IV + AF + AC$.

Ten slotte merken we op dat binnen een eindige omgeving van A alle punten van F^3 welke niet in α liggen, behooren tot $I + II + {} + III + IV$.

Zij b een lijn door A in α zoodanig dat de bogen AC en AF aan de eene, en AD en AE aan de andere zijde liggen. Zij β een vlak door b ($\neq \alpha$). AC en AD zijn boven α verbonden door I. $I + AC + AD$ is de continue (1,1) afbeelding van een vlak gebied en een deel van zijn grens. Laat I_1 met I correspondeeren, A_1C_1 met AC, en A_1D_1 met AD. Binnen een eindige omgeving van A_1 heeft het gebied I_1 Jordansch karakter.

We gaan gebruiken de zoogenaamde „Unbewalltheit"[2]) van een Jordansch gebied. Voor twee dimensies kan deze als volgt worden geformuleerd: Zij J een gesloten Jordansche kromme, I het inwendige en E het uitwendige gebied. Twee punten Q en R van J kunnen altijd verbonden worden door een open Jordansche kromme die geheel tot I en een andere die geheel tot E behoort. Laat P een derde punt van J zijn en c een willekeurige cirkel om P. De „Unbewalltheit" zegt nu dat door Q en R dicht genoeg bij P te kiezen de verbindende krommen geheel binnen c kunnen worden gehouden.

Dit toepassende op ons geval blijkt dat punten van A_1C_1 en A_1D_1 verbonden kunnen worden door open Jordansche krommen behoorende tot I_1 binnen elke omgeving van A_1. Dus in de (1,1) continue afbeelding kunnen AC en AD binnen elke omgeving van A verbonden worden door open Jordansche krommen op I. Elk van deze

[1]) Met behulp dezer laatste redeneering kan de *eerste mogelijkheid* eenvoudiger worden behandeld dan hier is geschied.

[2]) BROUWER, Math. Ann. 71, p. 321.

SCHOENFLIES, Mengenlehre 2, hoofdstuk 5.

krommen heeft minstens één punt met vlak β gemeen, daar AC en AD aan verschillende kanten van dit vlak liggen, dus in vlak β is A grenspunt van I, en op dezelfde wijze blijkt dat A in β grenspunt is van III. Maar I en III hebben geen punten gemeen, dus vertrekt in β van A uit een tak op I en een andere op III. I en III liggen beide boven α, dus vertrekken in β twee takken uit A boven α.

Derhalve komen in vlak β twee takken in A aan van denzelfden kant van b. Op grond van de mogelijke vormen der elementairkrommen van de derde orde blijven over drie mogelijkheden a priori:

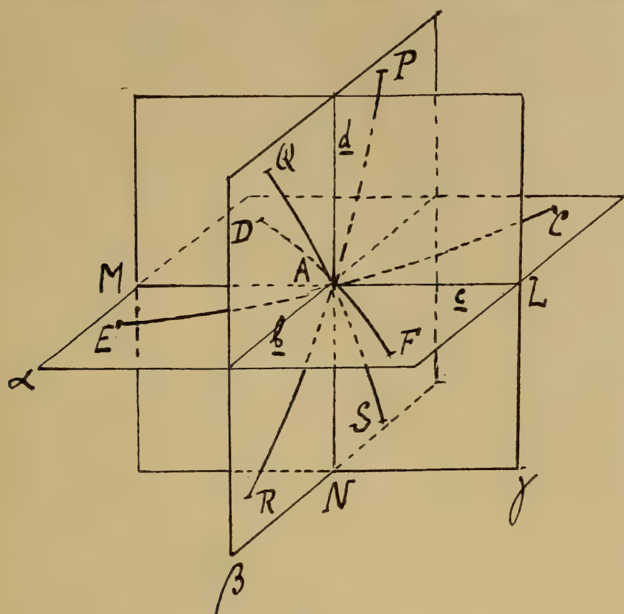
1. A is dubbelpunt in β.
2. A is keerpunt in β.
3. A is gewoon punt in β met b als raaklijn.

1. Stel A was dubbelpunt in β. Twee takken AP en AQ komen in A aan van boven b, dus twee andere AS en AR van beneden b (drie van één kant en één van den anderen is onmogelijk daar b behalve A nog een punt van F^3 draagt). We laten zien dat de takken AR en AS liggen hetzij beide op II, hetzij beide op IV. Stel AR en AS lagen respectievelijk op II en IV. Dan zouden AR en AS beneden α niet kunnen samenhangen, daar II en IV geen punten gemeen hebben. Maar AS zou via AC en AF verbonden zijn met AP en AQ en AR zou eveneens via AD en AE samenhangen met AP en AQ. Dus zouden AR en AS slechts samenhangen via AP en AQ. Dit echter leidt tot een ongerijmdheid, aangezien de vier takken in β op analoge wijze samenhangen als die in α en AR en AS dus verbonden moeten zijn door een puntverzameling welke geheel aan één zijde van β ligt. Indirect is dus aangetoond dat AR en AS liggen hetzij beide op II, hetzij beide op IV, laat ons aannemen op II.

De omgeving van A op F^3 is het (1,1) continue beeld van de omgeving van een punt in een plat vlak. Laat A correspondeeren met A_1, AE met A_1E_1, AD met A_1D_1 II, met II_1, AR met A_1R_1 en AS met A_1S_1. Binnen een eindige omgeving van A_1 wordt het gebied II_1 door de open Jordansche krommen A_1R_1 en A_1S_1 verdeeld in drie gebieden zonder gemeenschappelijke punten. In de buurt van A_1 hebben al deze gebieden Jordansch karakter. We vatten in het oog de beide buitenste gebieden, n.l. die welke respectievelijk A_1E_1 met A_1R_1 en A_1S_1 met A_1D_1 verbinden[1]). De (1,1) continue beelden van deze gebieden op F^3 verbinden respectievelijk AE met

[1]) A priori is mogelijk dat A_1E_1 met A_1S_1 en A_1R_1 met A_1D_1 samenhangt, maar overgaande tot de afbeelding op F^3, komt men zoo in strijd met de stelling van JORDAN voor de ruimte.

AR en AS met AD. Dat deze samenhang bestaat binnen *elke* omgeving van A volgt weer uit de „Unbewalltheit". Dus in elk vlak door b (fig. 3) zóó dat AE en AR aan verschillende kanten liggen,



Ffg. 3.

arriveeren minstens twee takken in A van beneden α. Maar in elk van deze vlakken komen ook twee takken in A aan van boven α (één op I en de andere op III) dus besluiten we: Wanneer vlak β om b wordt gedraaid (fig. 3) zóó dat de onderste helft naar links gaat, dan blijft A steeds dubbelpunt tot aan vlak α toe.

Laat c zijn een lijn in α door A die de takken AE en AD scheidt, en d een lijn door A in β tusschen de takken AR en AS. Het vlak door c en d zij γ (fig. 3). In γ komen twee takken in A aan van beneden α, één op II en de andere op IV. De tak op II arriveert in A van den rechterkant der lijn AN, aangezien het deelgebied van II dat den directen samenhang van AR en AS vormt, aan de rechterzijde van vlak β gelegen is. Deze tak op II kan niet AL als raaklijn hebben, want dan zou de tak op IV ook aan AL raken, en snavelkeerpunten kunnen niet voorkomen. De tak in α op II vormt in A dus eindige hoeken zoowel met AM als met AL.

De lijn c heeft behalve A nog een punt met F^3 gemeen en kan dus nooit nadere raaklijn in het dubbelpunt zijn. Derhalve kan de tak in γ op IV AL niet raken, zoodat hij uit A onder een eindigen hoek met AL vertrekt. Hieruit volgt dat wanneer vlak α om b gedraaid wordt zóó dat de rechterkant naar beneden gaat (fig. 3), het punt A aanvankelijk dubbelpunt blijft. Het voorgaande kan als volgt worden saamgevat:

α kan niet zijn grensvlak van vlakken door b waarin A niet is dubbelpunt. Door α en β in onze redeneering te verwisselen kan hetzelfde gezegd worden van vlak β.

Het volgende resultaat is dus verkregen: Wordt α om b gedraaid dan blijft aanvankelijk bij elk van beide draaiingsrichtingen A dubbelpunt. In geen van beide richtingen kan er een *laatste* vlak zijn, waarin A dubbelpunt is, dus òf er is een *eerste* vlak waarin A *niet* is dubbelpunt, òf alle vlakken door b vertoonen een dubbelpunt in A.

In een *eerste* vlak waarin A niet dubbelpunt is komen toch nog twee takken in A aan van boven α (één op I en de andere op III), dus in een dergelijk vlak is A of gewoon punt met b als raaklijn of keerpunt. Het geval dat A keerpunt is zal sub 2 worden behandeld. Momenteel behoeven dus slechts twee onderstellingen te worden beschouwd, n.l. dat er een *eerste* vlak is waarin A is niet dubbelpunt, maar gewoon punt met b als raaklijn, en ten tweede dat alle vlakken door b een dubbelpunt in A vertoonen. We laten achtereenvolgens zien dat beide aannamen tot contradicties voeren.

Zij σ het eerste vlak waarin A is gewoon punt met b tot raaklijn en $\sigma_1\ \sigma_2\ \sigma_3\ \ldots$ een fundamentaalreeks van naderende vlakken (alle gaande door b) waarin A is dubbelpunt. In σ bestaat een eindige omgeving van A die aan één zijde van de raaklijn b geen punten van F^3 bevat, laat ons zeggen beneden b. In aanmerking nemende dat F^3 afgesloten is, is dit alleen mogelijk wanneer in de naderende vlakken de lus der kromme (d. i. het deel der tweede orde) op den duur steeds ligt in het halfvlak van σ_n dat tot het onderste halfvlak van σ convergeert, en wanneer die lussen bovendien uitsluitend tot A contraheeren. Voor $n >$ zekere eindige waarde vertrekken in σ_n de takken die tot het deel der derde orde behooren dus vanuit A boven b. Deze takken keeren aanvankelijk hun *hollen* kant naar de lijn b. Beide takken gaan naar het oneindige en hebben dus beide een eveneens naar het oneindige gaanden limiettak. Bij de limiet keeren de takken die in σ van A uitgaan aanvankelijk hun *bollen* kant naar b (b is raaklijn in een gewoon punt). Een fundamentaalreeks van eindige concave takken kan echter geen convexen tak tot limiet hebben, en we komen dus tot een ongerijmdheid. Men kan hiertegen inbrengen dat op de naderende takken buigpunten tot A kunnen convergeeren, maar daar een kromme der derde orde met dubbelpunt slechts één buigpunt bevat [1]) mag men rekenen dat òf alleen op den linker òf alleen op den rechter tak buigpunten tot A naderen, zoodat de contradictie bij den anderen tak behouden blijft.

[1]) Juel loc cit. Deensche Acad. § 5.

Stel nu, *alle* vlakken door b vertoonen een dubbelpunt in A. We denken weer dat AE en AD beneden α verbonden zijn door II, en AC en AF eveneens beneden α door IV (fig. 3).

De takken AR en AS die in β vanuit A naar beneden gaan denken we ons weer gelegen op II. In het voorgaande vonden wij dat als α om b wordt gedraaid zóó dat de rechterhelft naar beneden gaat (fig. 3), A dubbelpunt blijft, en de takken die vanuit A naar beneden gaan aanvankelijk op IV blijven liggen. Evenals AC en AF beneden α verbonden zijn door IV, hangen de takken AR en AS samen door een deelgebied van II rechts van β. Uit deze analogie volgt dat wanneer β om b wordt gedraaid, zóó dat de onderste helft naar rechts gaat, dan aanvankelijk de takken die vanuit A naar beneden gaan blijven vertrekken op II. Anders gezegd: *Er kan geen laatste vlak zijn waarin de takken op II vertrekken, en hetzelfde geldt voor IV.*

Beschouwen we nu de verzameling van halfvlakken door b gelegen beneden α. In elk vlak door b is A dubbelpunt, dus in elk dier halfvlakken vertrekken twee takken uit A beneden α. We vonden dat wanneer deze takken op II liggen hetzelfde geldt voor de takken in alle meer naar links gelegen halfvlakken. Eveneens wanneer de takken op IV liggen geldt dit voor alle meer naar rechts gelegen halfvlakken. Verder kan de verzameling van halfvlakken met takken op II geen laatste element rechts hebben en die met takken op IV geen laatste element links. Maar alle halfvlakken hebben twee takken beneden α, dus de twee soorten van halfvlakken met takken op II en IV respectievelijk worden gescheiden door een halfvlak met één tak op II en één op IV: een ongerijmdheid (pag. 68). Dus kunnen niet alle vlakken door b een dubbelpunt in A hebben.

2. We komen nu aan de tweede mogelijkheid gegeven op pag. 68, n.l. dat A keerpunt is in β. Zij α weer het vlak waarin A dubbelpunt is en b de snijlijn van α en β. Bij de in § 3 te bewijzen stelling is ondersteld dat A keerpunt is in niet meer dan één vlak. Wanneer dus c een lijn door A in α is ($=|=b$) kan A nooit keerpunt zijn in eenig vlak door c. Mits c niet is nadere raaklijn in α bewijst de sub 1 gegeven redeneering dat A geen dubbelpunt kan zijn in eenig vlak door c (behalve in α). Op grond van de mogelijkheden gegeven op pag. 68 blijkt dan dat A gewoon punt is in elk vlak door c (behalve in α) met c tot raaklijn.

Laat AF keerpuntsraaklijn in β zijn (fig. 4). Lijn c in α kiezen we in denzelfden hoek der nadere raaklijnen waarbinnen lijn b ligt. Verder kiezen we in α een lijn d door A die geen nadere raaklijn is, en in β een lijn e die niet samenvalt met AF of b. Het vlak door d en e zij δ, dat door c en AF zij γ.

Fig. 4.

De keerpuntstakken in β arriveeren in A van boven α (één op I, en de andere op III). Beschouwen we een fundamentaalreeks van vlakken $\gamma : \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3 \ldots$ welke om AF draaiende tot β convergeeren. In elk van deze is A gewoon punt met raaklijn $c_1, c_2 \ldots$ in α. De takken welke in elk van deze vlakken in A samenkomen, liggen boven α (één op I en de andere op III), aangezien de takken in β van boven α komen en geen der lijnen $c_1, c_2 \ldots$ door een nadere raaklijn van b gescheiden wordt.

Elk der lijnen $c_1, c_2 \ldots$ heeft, behalve A nog een ander punt met F^3 gemeen. De afstand van A tot deze punten kan niet tot nul convergeeren, want als het tweede punt van F^3 op b er bij genomen wordt vormen zij een afgesloten puntverzameling waar A niet toe behoort, daar geen der lijnen $c_1, c_2 \ldots b$ nadere raaklijn is.

Laten $e_1, e_2, e_3 \ldots$ de snijlijnen zijn van δ en $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3 \ldots$ respectievelijk, $e_1, e_2, e_3 \ldots$ convergeeren tot e. In γ_1 vertrekt een tak uit A tusschen c_1 en e_1, in γ_2 tusschen c_2 en e_2 enz. De afstand van A waarop deze takken de lijnen $c_1, c_2 \ldots$ kunnen snijden kan niet tot nul afnemen, dus om het mogelijk te maken dat in vlak β geen tak van A uitgaat tusschen b en e is het onvermijdelijk dat de takken in de naderende vlakken $e_1, e_2, e_3 \ldots$ snijden in tot A convergeerende punten. Dit beteekent dat in vlak δ de lijn e raaklijn moet zijn in A. Maar aangezien d niet samenvalt met b of een der nadere raaklijnen in α moet het vlak δ door d een gewoon punt in A vertoonen met d tot raaklijn. Een contradictie is dus verkregen.

Achtereenvolgens is aangetoond dat de mogelijkheden a priori 1 en 2 van pag. 68 tot ongerijmdheden leiden. Dus blijft slechts de derde mogelijkheid, n.l. dat A gewoon punt is in β met b tot

raaklijn. Maar b was een willekeurige lijn door A in α waarvan slechts was ondersteld dat zij geen nadere raaklijn was, en β was een willekeurig vlak door b dat slechts niet met α mocht samenvallen. Er is dus bewezen: *In elk vlak door A dat niet met α samenvalt en geen nadere raaklijn in α bevat is A gewoon punt met raaklijn in α.*

Om het bewijs dat α raakvlak is volledig te maken hebben we nog te beschouwen doorsneden van F^3 in vlakken door een nadere raaklijn in α.

In α is A snijpunt van twee convexbogen waarvan gedeelten door QS en PR in fig. 5 zijn aangegeven. Laat a ($= DC$) raaklijn in A aan PR zijn en β een willekeurig vlak door a ($\neq \alpha$). De krommingen der convexbogen worden ondersteld te zijn als in de figuur aangegeven.

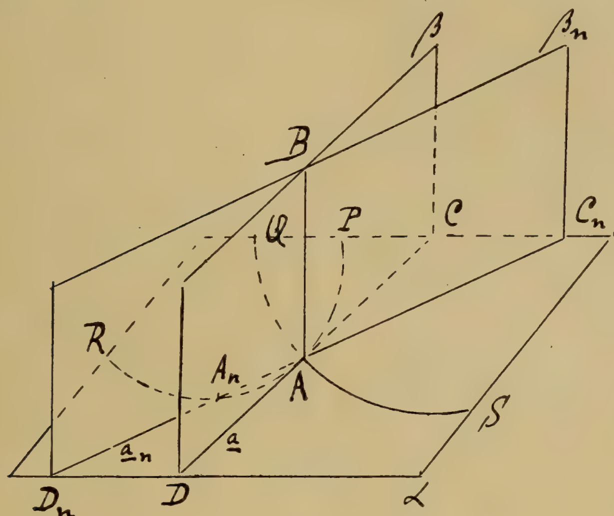


Fig. 5.

In β kiezen we een lijn AB ($\neq \alpha$) en we beschouwen een vlakkenreeks $\beta_1, \beta_2, \beta_3 \ldots$ alle gaande door AB en convergeerende tot β zóó dat de achterste helft van rechts tot β nadert (fig. 5). De snijlijn van α en β_n is aangegeven door AC_n (a_n).

Laat het deel van F^3 dat AP en AS verbindt boven α liggen (het andere geval wordt strikt analoog behandeld). In elk vlak β_n vertrekt een tak van A boven α in de richting AC_n. Deze takken hebben een limietverzameling in β behoorende tot de afgesloten verzameling F^3. Dezelfde redeneering toepassende die reeds is gebruikt om aan te toonen dat A in geen vlak keerpunt kan zijn, kan hier bewezen worden dat deze limiettak in β van uit A vertrekt boven α in de richting AC. Indien n.l. deze tak in A een eindigen hoek met AC vormde, dan zou elke lijn binnen dezen hoek raaklijn in A zijn in elk vlak behalve β, en dit is in strijd met de reeds verkregen

resultaten. Voor het volledige bewijs moet men weten dat de rechtelijnsegmenten AC_n geen punten van F^3 kunnen dragen die tot A convergeeren. Dit nu is klaarblijkelijk het geval daar, wanneer de lijnen a_n tot a convergeeren, de punten A_n op AR tot A convergeeren, terwijl het punt A slechts dubbel telt op a.

A priori is nog mogelijk dat de takken in de naderende vlakken β_n uitsluitend tot het punt A in β convergeeren. Dan echter is onvermijdelijk dat de naderende vlakken ovalen vertoonen die zich tot A samentrekken. Al deze ovalen zouden AB snijden, dus zou A grenspunt van F^3 zijn op AB en de geheele rechte AB zou tot F^3 behooren, een mogelijkheid die van het begin af is uitgesloten (er is namelijk ondersteld dat ons punt A niet gelegen is op een rechte van F^3).

Tusschen de takken AP en AS werd het oppervlak F^3 ondersteld boven α te liggen, dus het deel van F^3 dat AS met AR verbindt ligt onder α. Laten we nu de vlakken $\beta_1, \beta_2, \beta_3 \ldots$ van den anderen kant tot β convergeeren, en beschouwen we de voorste helften dezer vlakken (fig. 5), dan blijkt op dezelfde wijze dat in β een tak van A uitgaat beneden α in de richting AD.

Dit alles samenvattende blijkt dat A buigpunt is in β met a tot raaklijn.

Voor we tot § 4 overgaan, bewijzen we eerst de volgende *hulpstelling*: *Het is onmogelijk dat een snijpunt A voor een lijn b dubbel telt in sommige vlakken door b en enkel in andere vlakken door b.*

Om dit aan te toonen is klaarblijkelijk voldoende te laten zien dat *een snijpunt A dat voor een lijn b dubbel telt in een fundamentaalreeks $\delta_1\ \delta_2 \ldots$ van vlakken door b naderende tot een limietvlak δ, ook in δ dubbel telt voor b.*

Nemen we aan dat deze stelling onjuist is en brengen we vlak bij en ter weerszijden evenwijdig aan b twee evenwijdige vlakken aan, die $\delta_1\ \delta_2 \ldots \delta$ snijden in $b_1'\ b_2' \ldots b'$ respectievelijk $b_1''\ b_2'' \ldots b''$, dan zou men in minstens één dier vlakken, bijvoorbeeld in het eerste, telkens twee snijpunten met b'_n hebben, die tezamen convergeerden tot één snijpunt met b'. Dit zou zoo blijven als we dit vlak evenwijdig aan zichzelf tot b lieten naderen. In dat geval zouden noodzakelijk twee eindig blijvende takken uit A in δ_n moeten convergeeren tot één enkelen eindigen tak uit A in δ, zoodat de beide sectoren van het oppervlak, die in dien laatsten tak aan elkaar grenzen, aan denzelfden kant van δ zouden moeten liggen, een onderstelling, waarvan de ongerijmdheid reeds in het eerste deel van § 3 is aangetoond.

Meteorologie. — De Heer VAN DER STOK biedt eene mededeeling aan van de Heeren Dr. W. VAN BEMMELEN en Dr. J. BOEREMA: *„De halfdaagsche horizontale schommeling der vrije atmosfeer tot* 10 *km. hoogte volgens loodsballonwaarnemingen te Batavia."*

De groote regelmatigheid der halfdaagsche schommeling in de luchtdrukking over den geheelen aequatorialen gordel, alsmede de regelmaat van haar amplitudo en phase over den aardbol, toonen aan, dat de atmosfeer in haar geheel evenzoo een regelmatige semidiurne schommeling uitvoert. Het is vooral JUL. HANN geweest, die de eenvoudige wetten, die dit verschijnsel beheerschen, aan het licht heeft gebracht, terwijl MARGULES het waarschijnlijk heeft gemaakt, dat deze schommeling een resonantie-verschijnsel is, door te bewijzen dat de eigen slingertijd van een oneindig dunne atmosferische schaal zeer dicht bij 12 uur ligt en dus resoneeren moet op een dagelijks terugkeerende storing, zoo als de verwarming door de zon teweegbrengt.

Uit de windwaarnemingen op bergtoppen in Europa en Noord-Amerika en ook uit die in zuidelijk Britsch-Indië leidde HANN [1]) af, dat die schommeling in de luchtdrukking gepaard gaat met een horizontale windschommeling met een amplitudo van eenige decimeters per seconde.

Deze horizontale schommeling der atmosfeer moet een belangrijk geophysisch verschijnsel genoemd worden. Zoo grondvest ARTHUR SCHUSTER zijn theorie van de dagelijksche variatie der aardmagnetische kracht op het bestaan dezer schommeling ook in de zeer hooge luchtlagen, en het mocht daarom een desideratum genoemd worden om te trachten haar waar te nemen in de vrije atmosfeer, waar ze niet zoo sterk door convectieverschijnselen gestoord wordt, als op bergtoppen immer plaats moet vinden.

Wel is dat reeds eenigermate geschied door middel van wolkenwaarnemingen, maar dat kon uit den aard der zaak niet dan onvolledige en weinig uitgesproken resultaten opleveren.

Het eenige middel daartoe is een reeks van loodsballonwaarnemingen, welk middel echter dermate omslachtig is, dat het alleen dáár

---

[1]) Sitzungsber. d. Ak. d. W. in Wien 1908.

toegepast kan worden, waar de toestanden in de vrije atmosfeer rustig genoeg zijn, om de waarnemingsreeks binnen practisch mogelijke grenzen te kunnen houden.

De ervaring omtrent de luchtstroomingen, door middel van ballonvluchten te Batavia opgedaan, deed vermoeden, dat dit daar het geval zou zijn, en daarom werden door ons de in 1909 aangevangen loodsballonoplatingen in de laatste jaren met dit doel voor oogen verricht. Reeds in 1912 had de eerstgenoemde van ons, de oplatingen, die meestal te 8^u a.m. plaats vonden, uitgebreid met oplatingen te 2^u p.m. en 7^u p.m. en wel ten einde nadere kennis op te doen omtrent het land- en zeewindverschijnsel. De uitkomsten, die hij daarmede verkreeg, leidden hem er toe om in 1913 een uitgebreide reeks van oplatingen op verschillende uren tusschen 6^u a.m. en 6^u p.m. te doen, in het bijzonder met het doel de diurne en semi-diurne variatie van den wind te bestudeeren. Nachtelijke oplatingen van lichtdragende-ballons, zooals voor het eerst in 1912 verwezenlijkt waren geworden, kon hij toen echter niet uitvoeren. Daartoe werd echter overgegaan in 1914, toen de laatstgenoemde van ons zich bij het onderzoek aansloot. Voortzetting van de oplating van nachtballons werd echter verijdeld door het uitbreken van den oorlog in Augustus 1914, zoodat weer enkel een groote reeks dagballons kon opgelaten worden, en eerst laat in 1915 kon opnieuw een uitgebreide nachtelijke reeks oplatingen plaats grijpen.

Hieruit blijkt dus, dat door verschillende omstandigheden, gedeeltelijk buiten onzen wil, de oplatingen in geenen deele zóó zijn geregeld geworden, als dit voor het onderzoek het meest gewenscht zou geweest zijn, n.l. gelijkelijk over het etmaal verdeeld en in een zelfde seizoen.

Deze nadeelen werden ten deele door de drie volgende omstandigheden geneutraliseerd.

Voor het afleiden der semi-diurne variatie, die de belangrijkste is en waarop voornamelijk ons doel gericht was, is verdeeling der waarnemingen over halve etmalen, zooals meestal geschiedde, voldoende.

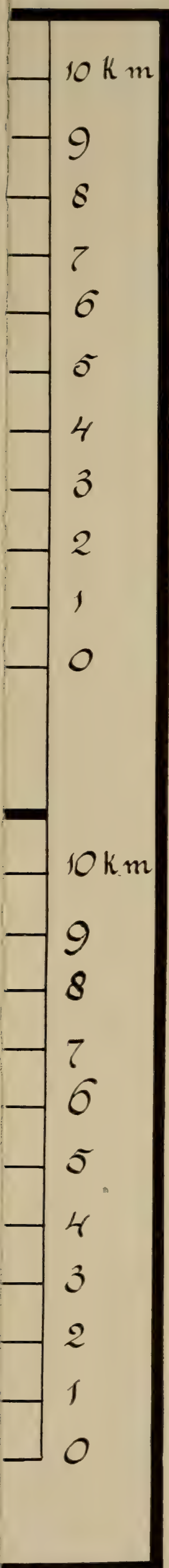
De waarnemingen werden gedaan in perioden, die zoo min mogelijk door buien gestoord waren, wat voor halve of nog kortere deelen van etmalen eerder mogelijk is dan voor geheele etmalen.

De oplatingen vonden plaats binnen het semester Mei—November, dus hoofdzakelijk bij noordelijke zonsdeclinatie en Oostenwinden.

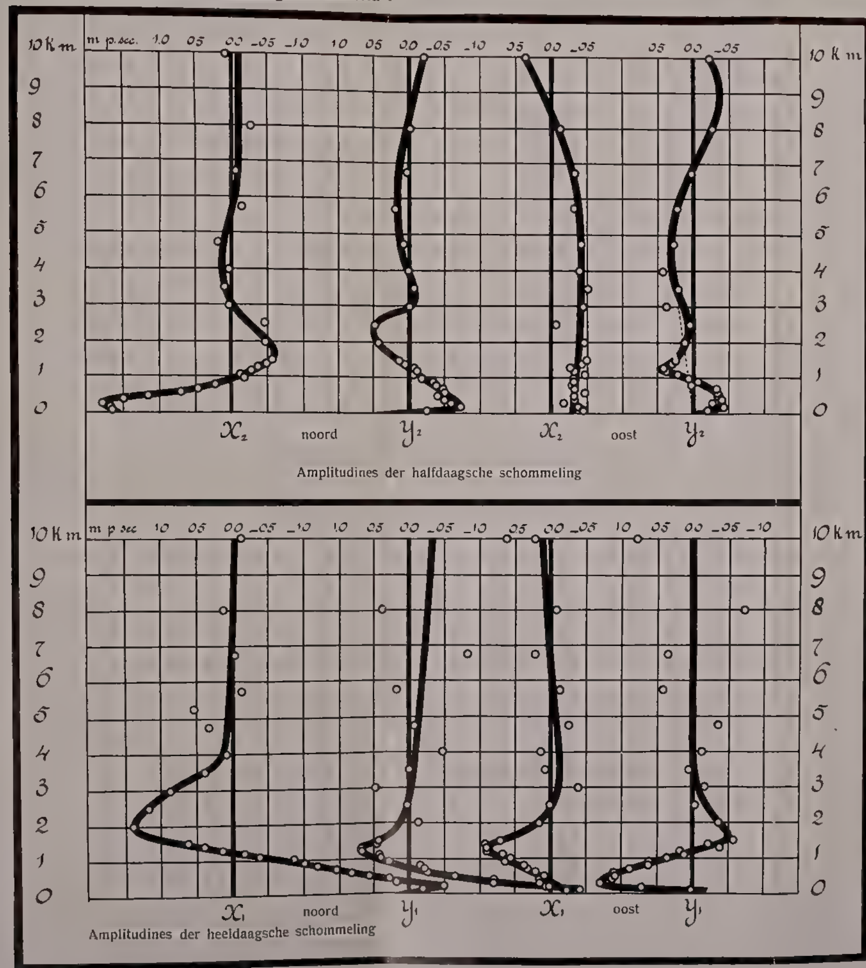
Bij het meerendeel der oplatingen is door dubbelviseering de ballonhoogte trigonometrisch bepaald geworden.

Hierbij waren richting en lengte der basis in

10 k.m. hoogte



W. VAN BEMMELEN en J. BOEREMA: „De halfdaagsche horizontale schommeling der vrije atmosfeer tot 10 k.m. hoogte volgens loodsballonwaarnemingen te Batavia".



1912		311°	1860 m.
1914	(nachtballons)	,,	,,
,,	(dagballons)	348	908 ,,
1915	(nachtballons)	296	2640 ,,

De oplatingen in 1913, en in de andere jaren meestal die tusschen 6^u—9^u a.m., tusschen welke uren de onderste lagen weinig of niet door convectie gestoord worden, zijn de ballons énkel geviseerd geworden.

Het verkregen waarnemings-materiaal bestond dus uit windrichting en snelheid op verschillende hoogten en verschillende uren voor reeksen van opvolgende ballonoplatingen verkregen, en het probleem was om daaruit de diurne- en semi-diurne schommelingen af te leiden.

Om dat op te lossen, werd ten eerste aangenomen dat deze schommelingen voor ieder niveau constant waren. Dit nu is voor de diurne schommeling in de benedenste lagen zeker niet het geval, omdat hier land- en zeewind heerschen die van dag tot dag in intensiteit verschillen; maar de afwijkingen van een midden-waarde konden gerangschikt worden bij alle niet-periodieke variaties van den wind.

De semi-diurne variatie der Oostwest-component kon echter vermoed worden een groote standvastigheid te bezitten als ook die der Noordzuid-componenten en, ten minste gedurende een semester, hetzelfde teeken te blijven houden.

Ten tweede werd de verschil-methode toegepast, waarbij steeds twee niet te lang na elkaar uitgevoerde oplatingen werden te zamen gevat, zoodat verwacht kon worden, dat de niet-periodieke veranderingen grootendeels geëlimineerd zouden worden; bovendien werden enkel oplatingen met niet door buien gestoorde intervallen vereenigd en, voor de onderste lagen, met niet langer interval dan één etmaal. Voor hoogere lagen werd het interval ook langer genomen.

Ieder oplatingspaar gaf dus voor ieder niveau en voor elk der beide componenten (O.W, en N.Z.) een waarde voor de uitdrukking:
$x_1(\sin t_1 - \sin t_2) + y_1(\cos t_1 - \cos t_2) + x_2(\sin 2t_1 - \sin 2t_2) + y_2(\cos 2t_1 - \cos 2t_2)$
en uit alle samen werden volgens de methode der kleinste quadraten voor ieder niveau en voor ieder der beide componenten de waarden voor x_1, y_1, x_2 en y_2 berekend.

Bij de oplatingen, die bij dag en bij nacht plaats vonden, en het uitvoeren van den enormen cijferarbeid, die het afleiden van windcomponenten en het opmaken en oplossen der normaal-vergelijkingen vereischte, zijn wij met groote toewijding gesteund geworden door

andere leden van het personeel van het Bataviasche Observatorium, vooral door den Observator J. H. KATS, waarvan wij hier dankbaar gewagen.

Om de luchtstroomingen in de onderste lagen nader te leeren kennen, werden, tot 1500 m. hoogte, gegevens voor iedere 100 m. verzameld en bewerkt; hooger op werden de niveaus om de 500 m. genomen.

Een overzicht van het aantal gevallen, waarop ten slotte de normaal-vergelijkingen berusten, volgt hier. Ten einde het afnemen van die aantallen in de hoogere lagen eenigszins te compenseeren, zijn voor het afleiden der coëfficienten groepen gevormd, wat de volgende aantallen gaf.

0.1	km.	406	3.5	km.	302
0.5	„	406	4.0	„	284
1.0	„	400	4.5 & 5	„	509
1.5	„	387	5.5 & 6	„	432
2.0	„	357	6.5 & 7	„	341
2.5	„	338	7.5, 8 & 8.5	„	318
3.0	„	320	9–11	„	199

Die compensatie was ook noodig om tegemoet te komen aan het toenemen der onzekerheid in de waarneming bij het hooger worden van het niveau en de aangroeiing der (niet-periodieke) windsnelheden.

Het aantal van zulk een gecombineerde groep mag echter niet gelijkwaardig aan dat eener even groote, niet gecombineerde, gesteld worden, daar de niet-periodieke windsnelheden, die hier als toevallige fouten optreden, voor op elkaarvolgende niveaus niet onafhankelijk van elkaar zijn.

Het is echter onmogelijk om dit verschil quantitatief vast te leggen; wel kan opgemerkt worden dat het hoofdzakelijk van twee omstandigheden afhankelijk is; ten eerste van de variabiliteit van den wind, dien de ballon bij zijn opstijging ontmoet. Die zal over het algemeen in de hoogere lagen iets kleiner dan in de benedenste zijn. Ten tweede van de wijze van het groepeeren der opstijgingen, dus of de windverschillen zijn afgeleid uit hetzelfde paar opstijgingen, of uit afwisselende. B.v. een ballon om 3^u a.m. opgelaten wordt tot 6 km. vergeleken met één om 0^u a.m. opgelaten, maar daarboven met een om 6^u p.m. van den vorigen dag. Dan zullen de verschillen voor b.v. 4.5 km. en 5 km. afhankelijker van elkaar zijn, dan voor 5.5 en 6 km.

Dit laatste geval nu zal vaker voor de hoogere lagen voorgekomen zijn.

Uit het bovenaangevoerde blijkt wel, dat het onmogelijk is, die afhankelijkheid ook maar eenigermate quantitatief aan te geven.

De middelbare fouten, uitgedrukt in cm. per seconde, zijn voor de groepen 4, (6.5—7) km. en (9—11) km. berekend en hiervoor is gevonden :

	4 km.		6.5 - 7 km.		9—11 km.	
	Noord	Oost	Noord	Oost	Noord	Oost
(x_1)	17	18	20	22	30	32
(y_1)	30	32	37	40	63	67
(x_2)	17	18	21	22	32	34
(y_2)	17	18	21	22	30	32

Opvallend is de gelijkheid der *m.f.* voor x_1, x_2 en y_2 en de grootere waarde der *m.f.* voor y_1; dit is een gevolg van de verdeeling der oplatingen over het etmaal.

De *m.f.* van x_1, y_1, x_2 en y_2 zijn hoofdzakelijk omgekeerd evenredig resp. met $[sin\,t\ sin\,t]$, $[cos\,t\ cos\,t]$, $[sin\,2t\ sin\,2t]$ en $[cos\,2t\ cos\,2t]$, en het meerendeel der paren bestond uit één oplating in de uren 6—12 samen met één in de uren 12—6. Voor zulk een combinatie zijn inderdaad de sommen $[sin\,t\ sin\,t]$, $[sin\,2t\ sin\,2t]$ en $[cos\,2t\ cos\,2t]$ gemiddeld gelijk, maar is $[cos\,t\ cos\,t]$ veel kleiner, wat terstond blijkt als men de grenzen opmaakt waartusschen de waarden van *sin t, cos t, sin 2t* en *cos 2t* zich dan bewegen.

	sin t.	*cos t.*	*sin 2t.*	*cos 2t.*
6^u—12^u	1.0 tot 0.0	0.0 tot —1.0	0.0 over —1.0 tot 0.0	—1.0 tot 1.0
12^u—6^u	0.0 tot —1.0	—1.0 tot 0.0	0.0 over 1.0 tot 0.0	1.0 tot —1.0
Verschil (zonder teeken)	0.0 tot 2.0	0.0 tot 1.0	0.0 tot 2.0	0.0 tot 2.0

Wat de gevonden waarden voor y_1 aangaat, zoo vertoonen zij in overeenstemming met de bijna dubbel zoo groote *m.f.* inderdaad een grootere spreiding dan die voor x_1, x_2 en y_2. De gevonden waarden volgen hier in tabel en graphiek.

Coëfficienten der harmonische formule voor de diurne en semidiurne windschommeling op verschillende hoogten, uitgedrukt in centimeters per secunde.

	Noordcomponent				Oostcomponent			
	x_1	y_1	x_2	y_2	x_1	y_1	x_2	y_2
0.1 km.	—270	—240	165	—25	—23	1	—45	—20
0.2 „	—300	—198	168	—73	3	74	—34	—44
0.3 „	—231	—120	178	—60	15	130	—18	—26
0.4 „	—223	—120	149	—50	15	114	—33	—40
0.5 „	—193	—65	115	—40	9	110	—32	—35
0.6 „	—167	—27	70	—50	21	111	—49	—33
0.7 „	—145	—22	47	—49	33	90	—34	—32
0.8 „	—119	—15	23	—39	38	63	—30	2
0.9 „	—100	28	5	—35	64	62	—31	—6
1.0 „	—85	40	—18	—19	56	36	—31	6
1.1 „	—36	41	—11	—7	68	13	—46	21
1.2 „	—15	66	—29	—11	90	19	—33	39
1.3 „	15	67	—36	—9	90	—38	—26	41
1.4 „	40	46	—49	5	92	—23	—44	30
1.5 „	62	43	—57	14	71	—58	—50	25
2 „	138	—13	—47	44	16	—36	46	13
2.5 „	116	3	—46	46	1	—1	—8	5
3 „	86	47	4	—1	—38	—17	—45	38
3.5 „	39	0	8	—8	6	5	—52	21
4 „	9	—47	4	0	14	—12	—40	43
4.5—5 „	32	—7	17	7	—25	—35	—43	27
5.5—6 „	—13	16	—15	19	—12	43	—31	23
6.5—7 „	—2	—81	—6	1	22	35	—34	2
7.5—8.5 „	13	37	—27	—1	—6	—72	—12	—26
9 11 „	—14	137	9	—21	22	78	50	—23

Uit deze tabel en uit de graphiek blijkt ten eerste dat in de krommen voor de heeldaagsche schommeling der N.-component de invloed van land- en zeewind sterk naar voren springt; die invloed schijnt zich tot 4 k.m. uit te strekken. Met dien invloed is vermengd die, welke een gevolg is van de dooreenmenging der lucht-

lagen door convectie (Espy—Köppen effect). In de Oostcomponent zal de land- en zeewind zeer gering moeten zijn, daar de strekking der kust in hoofdzaak O.-W. is; daarentegen zal het Espy—Köppen effect in beide componenten vrij wel hetzelfde zijn. Een invloed van den N.-Z. gerichten zeewind op de O.-W. component bestaat echter en wel daarin, dat de lucht boven zee, die weinig of niet aan het Espy-Köppen effect onderhevig is, naar land wordt gedreven en dus dat effect boven land vermindert in die lagen waar zeewind heerscht.

Het optreden van het Espy—Köppen effect blijkt duidelijk uit de snelle phasevermindering der heeldaagsche schommeling van de Oostcomponent.

Phase der diurne schommeling der Oostcomponent.

Hoogte	Phase	Hoogte	Phase
0.1 km.	178°	0.9 km.	44°
0.2 „	88	1.0 „	33
0.3 „	84	1.1 „	11
0.4 „	82	1.2 „	12
0.5 „	85	1.3 „	337
0.6 „	79	1.4 „	346
0.7 „	70	1.5 „	321
0.8 „	59	2.0 „	294

De krommen voor de halfdaagsche schommeling vertoonen ook den invloed der beide verschijnselen van land- en zeewind en Espy—Köppen effect; wel in mindere mate, maar toch uitgesproken.

De hoofdreden hiervan zal wel eenvoudig zijn, dat beide verschijnselen niet zuiver sinus-gewijze verloopen, maar daarvan sterk genoeg afwijken om bij de harmonische analyse een belangrijken halfdaagschen term op te leveren.

Daar beide verschijnselen hun eerste oorzaak in de bestraling en uitstraling van den bodem vinden, en die geenszins zuiver heeldaags verloopen, zoo blijft hieromtrent weinig twijfel over. Uit de graphieken blijkt duidelijk, dat deze invloeden zich hoofdzakelijk beneden 3 k.m. afspelen en boven 4 k.m. te verwaarloozen zijn. Willen we dus uitkomsten voor de onderste lagen verkrijgen, die niet door beide effecten gemaskeerd worden, dan is het noodig ver van land boven de open zee te werken, want daar ontbreken ze beide.

Inderdaad zijn we daartoe overgegaan en de tweede van ons heeft, samen met den observator J. H. KATS, een reeks oplatingen gedaan van uit een klein koraal eilandje in de Java-zee op 106° 35′.5 O.L. en 5°28′ Z.B. (een der noordelijkste van de Duizendeilanden)[1]; bovendien heeft hij op den naburigen vuurtoren van Noordwachter, 106°28′ O.L. en 5°12′ Z.B., een zelfregistreerenden windmeter (voor snelheid en richting) opgesteld (hoogte boven zeespiegel 50 m.). Deze ballonwaarnemingen zijn nog in bewerking, maar van de windregistreeringen zijn reeds eenige maanden bewerkt.

Deze hebben echter aangetoond, dat ook dáár, dat is op niet minder dan 68 k.m. afstand van den Sumatra-wal, nog een belangrijke land- en zeewind is; en daar het eilandje, waar de ballons werden opgelaten, resp. 60 en 70 K.m. van den Java- en Sumatrawal afligt, zullen de daar gevonden uitkomsten evenmin vrij van land- en zeewind-effect zijn. [2])

De verschillende uitkomsten, die voor land- en zeewind- en Espy-Köppen-effect uit de gezamentlijke waarnemingen af te leiden zijn, hopen wij na afloop der onderhanden zijnde herleidingen te verkrijgen en vervolgens mede te deelen.

Thans willen wij ons met de uitkomsten voor de atmospherische lagen boven 4 k.m. bezig houden.

Uit de graphieken blijkt dan dadelijk dat de amplitudo der heeldaagsche schommeling voor beide componenten gering moet zijn, in elk geval te gering om uit de verkregen uitkomsten met eenige zekerheid afgeleid te kunnen worden.

Ook de halfdaagsche schommeling van de N-component is gering, maar toch is de spreiding der waarnemingspunten veel minder en verdient de tusschen hen door getrokken kromme meer vertrouwen.

De amplitudines voor de Oostcomponent daarentegen zijn veel grooter, terwijl de spreiding der punten evenzoo gering is.

Volgens die spreiding zou men middelbare fouten in de amplitudines

---

[1]) De kosten van dit onderzoek zijn grootendeels bestreden uit de fondsen bij de opheffing van de Nederl. Ind. Vereeniging v Luchtvaart ter beschikking van den Directeur van het K. M. en M. Observatorium gesteld, met de bedoeling, dat die gelden voor dergelijk aërologisch werk zouden benut worden.

[2]) Volgens de waarnemingen op Noordwachter van Juli—November zijn de amplitudines van de geheeldaagsche schommeling der O—W en N—S component resp. 83 en 54 c.M. en zijn zij dus inderdaad omgekeerd evenredig aan de afstanden tot den Sumatra- en Javawal, resp. 68 en 100 km., want $\frac{54}{83} = \frac{65}{100}$. De phasen zijn resp. 249° en 204° en stemmen overeen met de phase der N. component boven Btv. op 0.1 km. n.l. 222°.

verwachten, die geringer zijn dan die voor 4, 6.5—7 en 9—11 km. gevonden, zooals uit het volgende overzicht blijkt.

Coëfficienten der semi-diurne schommeling berekend en graphisch afgeleid (in cm. per secunde).

Hoogte	N. Z. Component x_2 calc.	N. Z. Component x_2 graph.	Δ	N. Z. Component y_2 calc.	N. Z. Component y_2 graph.	Δ	O. W. Component x_2 calc.	O. W. Component x_2 graph.	Δ	O. W. Component y_2 calc.	O. W. Component y_2 graph.	Δ
4 km.	4	10	6	0	0	0	−40	−45	5	43	30	13
4.5—5 „	17	9	8	7	7	0	−43	−43	0	27	28	1
5.5—6 „	−15	−1	−14	19	12	7	−31	−35	4	23	20	3
6.5—7 „	−6	−9	3	1	8	−7	−34	−27	−7	2	2	0
7.5—8.5 „	−27	−9	−18	−1	1	0	−12	−9	−3	−26	−26	0
9—11 „	9	−4	13	−21	−21	0	50	30	20	−23	−23	0
Gemiddeld (absolute waarden)			10			2			7			3
Middelbare fout 4 km.			17			17			18			18
Middelbare fout 6.5—7 „			21			21			22			22
Middelbare fout 9—11 „			32			30			34			32

Mogen al de graphische lijnen boven 7 km. niet van willekeurigen loop vrij te pleiten zijn en dus de boven aangenomen afwijkingen geflatteerd klein zijn, beneden de 7 km. is dit niet het geval en de verklaring van die kleine afwijkingen moet voor een deel daarin gezocht worden, dat de waarden, voor opvolgende hoogten gevonden, niet onafhankelijk van elkaar zijn, omdat ze grootendeels berusten op waarnemingen telkens bij één oplating voor een reeks van opvolgende hoogten verkregen en, juist bij ongestoord weer, de Oostmoessonstrooming een vrij groote homogeniteit tusschen 4—11 km. vertoont.

Daaruit kan dan verder de gevolgtrekking worden gemaakt, dat het verloop der graphische krommen volgens de hoogten een zekerheid heeft, die meer nadert tot de bovengenoemde gemidd. Δ, maar dat de lijnen in hun geheel een grootere fout kunnen hebben, dus in de graphiek te hoog of te laag liggen.

Wanneer dus op het verloop mag vertrouwd worden, kan het

als vrij zeker worden aangenomen dat, ten minste voor de semidiurne Oostcomponent, de waarden van x_2 en y_2 boven 4 km. met de hoogte resp. vermeerderen en verminderen, wat daarop neerkomt, dat de phase van het tweede quadrant door het derde naar het vierde loopt.

Zooals de krommen in de graphiek getrokken zijn, wordt voor ampl. en phase gevonden:

Semidiurne variatie.

	Noord Component		Oost Component	
Hoogte	Ampl.	Phase	Ampl.	Phase
4 km.	10 cm.	0°	54 cm.	144°
5 „	13 „	51	48 „	147
6 „	13 „	108	38 „	152
7 „	12 „	150	22 „	181
8 „	10 „	280	24 „	243
9 „	13 „	230	28 „	287
10 „	20 „	259	38 „	317

Zooals boven reeds is vermeld zijn de uitkomsten voor de onderste lagen (beneden 4 km.) sterk beinvloed door land- en zeewind en het Espy-Köppen effect en kan eerst gehoopt worden voor die lagen nader inzicht te verkrijgen na herleiding der waarnemingen boven de Java-zee.

Uit de windregistratie op den vuurtoren van Noordwachter op 50 m. boven zee, wordt voor de halfdaagsche variatie der Oost-component gevonden

Juli—November $13 \sin (2t—160°)$

Juli—September $23 \sin (2t—176°)$

Deze waarde zal wel grootendeels vrij zijn van het Espy-Köppen effect, maar niet geheel van land- en zeewind, want de amplitudo van den diurnen term bedraagt nog 0.84 cm. en bij dezen term zal ongetwijfeld nog een semi-diurne term behooren, zooals hier boven reeds voor het analoge geval te Btv. werd besproken.

Uit de graphiek volgt echter het vermoedelijke verloop van de phasen der halfdaagsche schommeling tusschen 0 en 4 km. duidelijk, en dat verloop is tegenovergesteld aan dat boven 4 km.

	Hoogte	Ampl.	Phase
Semidiurne variatie Oost-Comp.	0 km.	28 cm.	180°
	1 „	35 „	167
	2 „	44 „	159
	3 „	51 „	151

De bodemwaarde der phase, 180°, stemt hier vrijwel overeen met het resultaat voor Juli—September op Noordwachter gevonden: 176°.

De voornaamste uitkomst van het onderzoek is dus voor de Oost-component:

Van 0—4 km. neemt de amplitudo toe en de phase af van ongeveer 180° *tot* 144°, *daarboven tot* 7 *km. keeren beide weer terug tot de waarden op den bodem. Hooger op tot* 10 *km. schijnt de phase sterk toe te nemen en ook de amplitudo weer aan te groeien.*

Berekenen wij het luchttransport (snelheid × luchtdichtheid) dan vinden wij echter:

Hoogte	Ampl.	Dichtheid	Lucht-transport
0 km.	28 cm.	1.00	28
1 „	35 „	0.83	29
2 „	44 „	0.75	33
3 „	51 „	0.67	34
4 „	54 „	0.61	33
5 „	48 „	0.55	26
6 „	38 „	0.49	19
7 „	22 „	0.44	10
8 „	24 „	0.40	10
9 „	28 „	0.37	10
10 „	38 „	0.33	13

Dit wijst op een geringe toeneming tot 4 km. en een afneming hooger op. De waarden boven 7 km. zijn te onzeker om een hernieuwde aangroeiing aan te durven nemen; een geleidelijke afneming is waarschijnlijker.

De aanvankelijke afneming in phase van de semi-diurne schommeling der O-component in het benedenste deel der atmospheer tot 4 km. hoogte is overeenkomstig aan die voor de semidiurne variatie der luchtdrukking, zooals die volgt uit vergelijking der phasen voor Batavia en den naburigen Pangerango-top.

		Luchtdrukking		Windschommeling vrije atmospheer
	Hoogte	Ampl.	Phase	Phase
Batavia	8 m.	1.00 mm.	160°	180°
Pangerango	3025 „	0.55 „	142°	151°

Het phase-verschil voor windcomponent en luchtdrukking is dus

op 0 km. 20°
en op 3 km. 9°

De luchtdrukking-variatie op den Pangerango zal echter *niet geheel* gelijk zijn aan die in de vrije atmosfeer.

Voor grootere hoogten zijn voor de aequatoriale zone enkel de waarnemingen op den 5840 m. hoogen Misti-top (Lat. —16°16′) beschikbaar [1]).

Hier is de phase voor de luchtdrukking 100° en voor den wind (aannemende dat de wind daar hoofdzakelijk W is) 111° en derhalve het verschil 11°, dus geheel in overeenstemming met wat voor den Pangerango is gevonden.

De semi-diurne variatie der luchtdrukking heeft beneden (Mollendo 24 m) een phase 164° en op den Misti-top 114°, dus vertraagt 46° voor 5.8 km. hoogte-verschil. Die vertraging is voor Pangerango-Batavia 18° voor 3.0 km. verschil. Dus per kilometer resp.

$$\frac{46}{5.8} = 8^\circ \qquad \frac{18}{3} = 6^\circ$$

wat weinig verschilt, gelet op de onzekerheid in de phasen voor de twee toppen. Die voor den Misti is uit één jaar berekend; die voor den Pangerango uit 3 jaren, maar slechts uit 2-uurlijksche waarnemingen.

Wanneer op de waarde voor den Misti vertrouwd wordt, kan voor Java op 6 km. de phase voor de luchtdrukking op 112° gesteld worden. Daarmee zou echter het verschil met de phase der windcomponent op 6 km. worden: 152°—112° = 40°.

Zoo rekenende vinden wij derhalve: verschil in phase der semi-diurne schommeling voor wind en luchtdrukking:

0 km.	20°
3 „	9
6 „	40

en wanneer nog hooger de phase der luchtdrukking blijft afnemen, zal het verschil tot meer dan 180° bij 10 km. aangroeien.

Hier is dus geen steun te vinden voor de betrouwbaarheid onzer uitkomsten voor de hernieuwde toeneming der windphase boven 4 km. in zoover dat het phase-verschil tusschen de variaties van luchtdrukking en wind niet constant blijft. Die steun wordt echter wel gegeven door de waarnemingen der Ci-drift te Batavia in de jaren 1907—'10 aan het Observatorium verricht.

Bij berekening der driftcomponenten is aangenomen dat de wolken-

---

[1]) Hann, Sitz. Berichte Wien. Bd 118.

hoogte constant was; voor Ci 11,5 km en voor CiCu 10,5 km.[1]).

Gevonden werd voor de O. Comp.:

		Aantal			Aantal
6h—7 a.m.	6.1 m.p.s.	114	0—1 p.m.	5.0 m.p.s.	28
7 —8 „	6.3 „	74	1—2 „	4.0 „	31
8 —9 „	6.9 „	35	2—3 „	5.2 „	55
9 —10 „	4.5 „	36	3—4 „	5.0 „	30
10 —11 „	5.8 „	28	4—5 „	7.3 „	38
11 —12 „	2.9 „	28	5—6 „	7.1 „	140
			6—7 „	6.1 „	34

en hiermee voor den halfdaagschen term in cm. $124 \sin(2t + 266°)$.

Ongetwijfeld is deze uitkomst vrij onzeker, maar toch wijst ze vrij duidelijk op een hooge phase (266°), evenals de uitkomsten der ballonwaarnemingen (10 km. 317°), en ze verleent dus steun aan de onverwachte uitkomst, dat de phase na de aanvankelijke afneming tot 4 km. hooger op eerst langzaam, daarna versneld, zou toenemen.

De vraag rijst nu op: in hoever zijn de gevonden uitkomsten in overeenstemming met de theoretische. Margules heeft het eerst een aannemelijke verklaring van het verschijnsel der halfdaagsche barometerschommeling gegeven, door aan te toonen dat de eigen slingerduur van een oneindig dunne atmospherische schaal dicht bij 12 uren ligt, dus aan zal spreken op de dagelijksche temperatuurstoring. Hij gaat dus uit van de temperatuurschommeling en leidt daaruit af barometer- en windschommeling, maar vindt dan de phasen sterk verschillend van de waargenomene.

Gold[2]) schrijft dit toe aan het verwaarloozen van de verticale snelheden, tengevolge van het aannemen van een oneindig dunne atmosfeerschaal, wat noodig was om de anders onoverkomelijke theoretische bezwaren te overwinnen.

Gold gaat daarom omgekeerd van de barometer-variatie uit en lost bij benadering de temperatuur- en windvariaties (zoowel horiz. als vertic.) op.

Hierbij heeft hij niet noodig een verklaring te geven van de phase-verandering met de hoogte, welke de luchtdrukking-variatie vertoont.

Hij zegt daarover slechts (pg. 37) "This diminution is probably due in part to the greater resistance to motion near the earth's

[1]) Figee, Observations Batavia Observatory. Vol. XXX. App. II.

[2]) Phil. Mag. Vol. 19.

surface; it may be due in part also to a change in the phase of the semidiurnal temperature variation in the free atmosphere".

Over die laatste zijn eigenlijk maar twee bepalingen voor de vrije atmosfeer beschikbaar [1]: te Lindenberg en te Batavia. Bergstations kunnen geen zuivere uitkomsten geven.

Phase der halfdaagsche variatie.

Hoogte	Lindenberg		Batavia	
	Temp.	Drukking	Temp.	Drukking
Beneden	61°	136°	63°	160°
½ km.	33	—	92	—
1—2 „	57	—	146	—
3 „	—	113	—	142

Te Batavia bewegen zich dus de phasen van temp. en drukking in tegenovergestelden zin en te Lindenberg is voor de temperatuur geen uitgesproken zin van verandering.

Pg. 39 schrijft GOLD: The difference of phase (tusschen druk- en temp.variatie) ought to diminish only slowly with the height; for latit. 45° this decrease would only be 45° at a height of 10 km.

Hiermee stemt Lindenberg zwakjes overeen, maar te Batavia is de vermindering in phase-verschil veel te sterk, terwijl de phase-verandering (met de hoogte) van de luchtdrukking te Batavia wel overeenstemt met in Europa gevonden waarden, alleen kleiner is. Zoo vindt GOLD pg. 38 (noot) uit een graphische samenstelling voor een toeneming in hoogte van 3 km. 38° vermindering in phase en wordt voor Batavia-Pangerango (ook 3 km. verschil) 18° gevonden.

Voorts vindt GOLD voor de noord- en oostcomponent van de horizontale windvariatie op de breedte van Batavia en op zeeniveau (phase ten opzichte van de phase der drukvariatie)

Noordcomp.		Oostcomp.	
Ampl.	Phase	Ampl.	Phase
5 cm.	20°	23 cm.	15°

terwijl boven, uit de ballonwaarnemingen, als meest waarschijnlijke waarde is afgeleid voor de Oostcomp. 28 cM. en 20°, en voor Noordcomp. een geringe grootte.

Hier is dus een nauwe overeenstemming.

[1]) Zie Observatorium Batavia. Verhandelingen 4, pg. XXXIX.

Die overeenstemming blijft bewaard tot 4 km. hoogte, want de phase der halfdaagsche variatie van de O.comp. volgt die van de luchtdrukking, en hooger op blijft ook de amplit. van de N.comp. belangrijk kleiner dan die van de O.comp. Gemidd. op 4—5 km. leiden wij b.v. uit de waarneming af:

N.comp. $11\frac{1}{2}$ c.m. O.comp. 51 cm.

verhouding: 4.5, terwijl GOLD aan de aardopp. vindt 5 en 23 cm., dus verhouding: 4.6. Maar over een omkeering in phase-verandering is in GOLD's verhandeling niets te vinden.

Zijn er echter aanwijzingen die een dergelijke omkeering verklaarbaar maken?

Wij hebben die in de eerste plaats gezocht in de verticale luchtbeweging, die door GOLD uit zijn theoretisch onderzoek volgt, en hebben overwogen of tengevolge van opstijging en neerdaling van lucht een af- en toevloeiing in de hoogere lagen zou kunnen optreden.

Volgens GOLD treedt bij de halfdaagsche beweging de max. verticale snelheid juist op tijdens de grootste horizontale snelheid en wel opwaartsche beweging bij westelijke beweging en hij vindt b.v. dicht bij den aequator op 5 km. een ampl. der verticale schommeling van 2 m.p.s.

Nemen wij dientengevolge aan dat over een $^1/_4$ aardomtrek, of 10.000 km, een gemidd. stijging van 1 mm. per sec. plaats grijpt, dan zouden wij ook aan kunnen nemen, dat al die lucht weer door een laag met een dikte van b.v. 10 km. moet afvloeien, en dan zou dat een gemidd. snelheid van 1 m. per sec. geven, d. i. dus werkelijk een snelheid van de gezochte orde van grootte en dat die snelheid dan omgekeerd van richting als op de aardopp. is, mag waarschijnlijk heeten.

Ook dat door het al meer en meer optreden van afvloeiing en toestrooming bij toeneming der hoogte een geleidelijke toeneming (tot omkeering) van phase op zal treden.

Aanvankelijk schijnt een dergelijke verklaring niet onlogisch, maar dergelijke argumenteeringen zijn voor de oplossing van zulk een vraagstuk dikwijls misleidend, zoodat wij enkel van een vingerwijzing in die richting willen gewagen.

Ten slotte is de mogelijkheid door ons overwogen dat de omkeering van phase enkel door een toevallige verdeeling der fouten in de waarnemingsuitkomsten zou ontstaan zijn en in werkelijkheid niet zou bestaan.

Stel dat voor de gevonden waarden de ware fouten de volgende waren:

Oostcomponent.

K.M.	x_2			y_2			Phase
	Berekende waarde	Ware fout	Ware waarde	Berekende waarde	Ware fout	Ware waarde	
6.5—7	—34	— 9	—25	2	—18	20	142°
7.5—8.5	—12	— 2	—10	—26	—41	15	124°
9—11	50	52	— 2	—23	33	10	101°

Volgens dien zouden dus de werkelijke waarden van amplit. en phase moeten zijn:

4	km.	59	cm.	133°
4.5—5	„	50	„	148
5,5-6	„	38	„	144
6.5—7	„	20	„	142
7.5—8.5	„	15	„	124
9—11	„	10	„	101

en dus de geheele omkeering verdwijnen en de aanvankelijke afneming van phase doorzetten tot de grootste waargenomene hoogten, wat gepaard zou gaan met een snelle afneming der amplitudo.

Beschouwen wij de aangenomen ware fouten, dan valt op, dat die voor y_2 wel eenzijdig negatief zijn maar vrijwel van dezelfde grootte als de middelbare fout.

		Aangenomen fout	Middelbare fout
6.5—7	km.	—18	18
7.5—8.5	„	—41	—
9—11	„	—33	32

Maar de middelbare fout is, zooals boven werd uiteengezet en door de graphiek bewezen werd, veel grooter dan de te verwachten fout.

Voor x_2 zijn de aangenomen ware fouten voor 6.5—7 en 7.5—8.5 k.m, klein, maar die voor 9—11 veel grooter dan de al ongunstig genomen middelbare fout, n.l. 52 tegen 34.

Deze overweging en de steun, dien de boven voor de Ci-drift gevonden phase verleende, leidde dus tot de gevolgtrekking: „mogelijk maar niet waarschijnlijk" en de weg om tot nader inzicht te geraken,

was hiermede tegelijkertijd aangewezen, n.l. meer waarnemingen.

Voor een deel is hieraan al voldaan door de oplatingen op de Duizend Eilanden, die een aantal waarnemingen tot ± 10 k.m. hebben opgeleverd, welke gevoeglijk als voor Btv. geldende kunnen geacht worden.

Anderendeels is besloten tot nieuwe oplatingen; deze geschieden thans in de kentering, omdat dan de windsnelheden (de niet-periodieke) gering zijn en daardoor ook de toevallige fouten.

SAMENVATTING.

1. Met het doel de diurne en semidiurne schommeling in de luchtbeweging der vrije atmosfeer tot groote hoogten te onderzoeken hebben te Btv. een groot aantal loodsballon-oplatingen op verschillende uren van het etmaal plaats gevonden.

2. Voor het eerst zijn hierbij reeksen van nachtelijke oplatingen van lichtdragende ballons tot groote hoogten uitgevoerd, waarbij vrij is gevolgd de methode door C. H. Leij aangegeven [1]) en door hem in enkele gevallen verwezenlijkt.

3. Over de verschillende uitkomsten voor de onderste atmosfeerlagen tot 4 k.m. hoogte, zal eerst later een mededeeling gegeven worden.

4. Voor de hoogere lagen tot 10 k.m. blijken de gegevens voor het afleiden van een diurne schommeling onvoldoende te zijn, daarentegen die voor de semi-diurne tot positieve uitkomsten te leiden.

5. De amplit. der semidiurne schommeling is voor de O.-component grooter, dan voor de N.-component, wier phase onzeker blijft.

6. Amplitudo en phase schijnen beneden in overeenstemming te zijn met de theoretische uitkomsten van Gold (over die op grootere hoogten spreekt Gold niet).

7. De phase der semidiurne schommeling der Oostcomponent neemt tot 4 k.m. hoogte af en volgt hierbij de overeenkomstige phase der luchtdrukschommeling.

8. Boven 4 k.m. is het voorshands waarschijnlijk dat de phase weer toeneemt, zoodat bij ± 10 k.m. zelfs al omkeering bereikt wordt.

Batavia, Maart 1917.

Kon. Magnetisch en Meteorologisch Observatorium.

---

1) Quart. Journal. R. Meteor. Soc. 1909.

Anatomie. — De Heer J. BOEKE biedt een mededeeling aan van den Heer C. VAN NOORT: *„De gehoors- en gezichtsschors bij Madoereeshersenen".*

(Mede aangeboden door den Heer WINKLER).

In de collectie hersenen, die Prof. J. BOEKE uit Ned. O.-Indië meebracht waren 2 stel hersenen van inwoners van het eiland Madoera bij Java. Deze hersenen heb ik voor de volgende onderzoekingen mogen gebruiken. Het materiaal is benut om de cyto-architectoniek van enkele schorsdeelen te bestudeeren. Speciaal is hierbij gelet op afwijkingen van wat ons bekend is van de cyto-architectoniek van menschelijke hersenen. Deze laatste zijn gemakshalve met den verzamelnaam Europeanenhersenen aangeduid, aangezien een nadere ras-aanduiding hiervan onmogelijk is.

Het fundamenteele werk van BRODMANN over cyto-architectoniek der hersenschors heeft me als leiddraad gediend. In de aanduiding van schorslagen en benaming van schorsvelden heb ik zijn nomenclatuur gevolgd.

Materiaal en methode.

De hersenen zijn in hersenen *A* en *B* onderscheiden. Hersenen *A* zijn van een Madoerees op 36-j. leeftijd overleden. Hersenen *B* zijn van een Madoerees op 38-j. leeftijd overleden. Beiden zijn in formol gefixeerd.

Voor de bestudeering van de gehoorschors heb ik van dit gebied, na paraffine-inbedding seriecoupes gemaakt. Op regelmatige afstanden van 0,5 mM. werd telkens een coupe van 10 μ dikte met cresylviolet gekleurd en onderzocht. Op deze wijze kon behalve de structuur ook de uitbreiding van verschillende schorsvelden zeer nauwkeurig begrensd worden.

De uitbreiding der gezichtsschors was door de lijn van GENNARI macroscopisch steeds duidelijk genoeg gemarkeerd.

Ter vergelijking was het noodzakelijk ook de cyto-architectoniek van deze schorsvelden bij Europeaanhersenen te bestudeeren.

Voor dit doel heb ik een serie gemaakt van de Heschl-winding van Europeaanhersenen. Dr. DROOGLEEVER FORTUYN gaf me bovendien

een serie van de geheele gehoorschors ter vergelijking. Verder beschikte ik over de literatuur.

De 2 schorsdeelen werden afzonderlijk achtereenvolgens bestudeerd. Ik begon met de gehoorschors en onderzocht

De winding(en) van HESCHL *en de eerste temporaalwinding.*

In de literatuur vond ik publicaties van HAMMARBERG (1895), CAMPBELL (1905), RAMON Y CAJAL (1906), ROSENBERG (1908), BRODMANN (1909), DROOGLEEVER FORTUYN (1911) over dit onderwerp.

Allen zien in de winding van HESCHL en de eerste temporaalwinding twee verschillende velden. BRODMANN bepaalt zich tot de begrenzing der velden, hij geeft geen veldbeschrijving. De veldgrenzen vallen volgens hem meestal niet geheel met de anatomische begrenzing van de schorsdeelen samen. De windingen van HESCHL worden door hem in twee architektonisch verschillende velden 41 en 42 verdeeld. Hierin staat hij alleen. Met andere onderzoekers heb ik dit niet kunnen bevestigen. Als algemeen kenmerk van de temporaalkwab geeft hij een relatief sterke ontwikkeling van de IVe, V^e^ en VIe laag, op.

CAMPBELL licht zijn nauwgezette beschrijvingen met duidelijke teekeningen toe.

DROOGLEEVER FORTUYN gaat geheel met CAMPBELL mee. Het veld (41 + 42) — volgens BRODMANN's nomenclatuur zal ik het zoo aan blijven duiden — dat de HESCHL-windingen beslaat, noemen ze gekarakteriseerd door het voorkomen van groote cellen in de IIIe laag, de lamina pyramidalis. Deze cellen, die behalve in grootte ook in hun vorm van de pyramide-cel verschillen, zijn direct te herkennen als van een apart type. CAMPBELL en DROOGLEEVER FORTUYN hebben daarom gemeend ze het best met den naam reuzencellen aan te duiden in tegenstelling met MARINESCO and GOLDSTEIN (1910) die deze cellen zeer verwarrend en weinig karakteristiek „groote pyramidecellen" noemen.

Ook in de eerste temporaalwinding — nagenoeg BRODMANN's veld 22 — komen deze reuzencellen voor, maar in zooveel kleiner aantal, dat een onderscheiding van deze 2 velden alleen hierop reeds licht mogelijk is volgens CAMPBELL. Behalve door het aantal reuzencellen is veld 22 echter door den veel grooteren rijkdom aan groote pyramidecellen in de lam. pyramidalis van veld (41+42) te onderscheiden.

CAJAL en ROSENBERG komen bij hun bestudeering van deze velden tot beschrijvingen van de verschillende celvormen in elke schorslaag

afzonderlijk. Daar dit me voor mijn doel overbodig voorkomt, heb ik hiervan geheel afgezien.

De onderscheiding in veld (41 + 42) en 22 zocht ROSENBERG geheel verschillend van CAMPBELL en DROOGLEEVER FORTUYN, terwijl hij echter het voorkomen van reuzencellen, vooral weer in de Heschl-windingen eveneens noemt. Door metingen van de schorslagen is ROSENBERG tot de conclusie gekomen dat de verhouding van de lagen I, II, en III tot IV, V en VI bij deze velden verschilt. In veld (41 + 42) beslaan de bovenste 3 lagen slechts $^1/_3$ deel van de schorsbreedte, terwijl ze in veld 22 even breed zijn als de onderste 3 lagen.

Bovendien verschillen de gelijknamige lagen ieder afzonderlijk in deze 2 velden ook nog in breedte.

Het is me gebleken dat men niet te voorzichtig kan zijn in de waardeering van de relatieve breedte van de lagen. De invloed van de convexe en concave verbuiging van de schors op de breedte van de verschillende lagen is zoo aanmerkelijk dat bovenstaande verschillen in breedte-verhouding zoowel in het éene als in het andere veld alleen hierdoor al voorkomen.

Uit de praeparaten van Dr. DROOGLEEVER FORTUYN en mijn eigen serie kom ik met behulp van de literatuur tot de volgende conclusies:

I. Een onderscheiding van de winding(en) van HESCHL in 2 velden 41 en 42 is overbodig. Dit veld is met 41 + 42 aangeduid.

II. Voor het onderscheid tusschen veld (41 + 42) en veld 22 is vooral het aantal reuzencellen van belang.

Hiernaast moet de grootere rijkdom aan groote pyramidecellen in de IIIe laag van veld 22 genoemd worden.

Verschillen in breedte-verhouding zooals ROSENBERG die aangeeft vind ik, ofschoon minder intens, ook in mijn praeparaten terug.

Om bovengenoemde redenen durf ik er evenwel niet zooveel beteekenis aan hechten.

Bijgaande figuren 3 en 4 typeeren veld (41 + 42) en veld 22. Ze zijn overgenomen uit de publicatie van Dr. DROOGLEEVER FORTUYN.

In figuur 3 zijn drie reuzencellen te zien.

In figuur 4 liggen in de IIIe laag ook drie reuzencellen. Verder zien we er hier nog één in de IVe laag verdwaald. Eigenaardig komt in deze teekeningen de relatief kleinere breedte van de 3 eerste lagen in veld (41 + 42), dus in fig. 3 naast die in veld 22 (fig. 4) duidelijk tot uitdrukking.

In de Madoereeshersenen *A* valt de geringe ontwikkeling van de winding van HESCHL, die slechts enkelvoudig aanwezig is, op.

Figuur 1 geeft de linker temporaalkwab te zien. Het is een

teekening van den onderwand van de fossa Sylvii. Hierop is ook de veldverdeeling, zooals ik gemeend heb die te moeten maken, aangeduid. Brodmann's veld (41 + 42) blijft nauwkeurig tot de winding

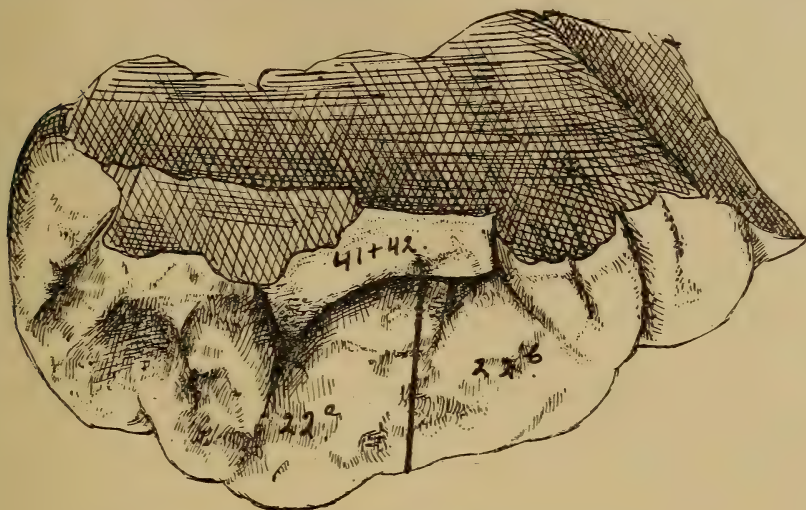


Fig. 1. Linker temporaalkwab Madoereeshersenen *A*.

van Heschl beperkt. Veld 22 heb ik echter in afwijking van wat men bij Europeanenhersenen steeds gedaan heeft, in twee moeten verdeelen.

De figuren 5, 6 en 7 zijn teekeningen van deze 3 velden. Figuur 5 geeft het type van veld (41 + 42) bij deze Madoereeshersenen. Ze geeft een feit van het allermeeste belang te zien. De reuzencellen ontbreken hier nl. geheel. Ik heb ze in dit geheele veld niet aan kunnen toonen. Temeer moet dit opvallen, daar alle publicaties en ook mijn eigen series van Europeaanhersenen dit veld als rijk aan reuzencellen kenmerken.

Tegelijk met mijn onderzoekingen heeft Vergouwen (1917) door nauwkeurige tellingen van het aantal reuzencellen in veld (41 + 42) bij hoorende en doofstomme Europeanen getracht een inzicht te krijgen in de variabiliteit van dit aantal reuzencellen bij deze twee klassen van menschen. Voor zoover dit onderzoek de hoorenden betreft mag het ook van belang voor mijn onderzoekingen geacht worden.

Deze variabiliteit heeft hij nu zeer ruim gevonden. In één enkel geval heeft hij zelfs een absoluut ontbreken van reuzencellen in dit veld gevonden bij een normaal hoorende Europeaan. Op deze resultaten kom ik later nog terug.

Hiernaast moet ik in veld (41 + 42) bij deze Madoereeshersenen

de celarmoede en speciaal van de lam. pyramidalis noemen. Op onregelmatige afstanden leken de pyramidecellen plaatselijk weggenomen. Door den kleinen afstand waarop ik de schors in bijgaande figuren vervolgen kon, heb ik dit in de teekening niet tot uiting kunnen brengen.

De figuren 6 en 7 geven de 2 velden, waarin ik BRODMANN's-veld 22 onderverdeelde in beeld.

De 2 velden zijn 22^a en 22^b genoemd. In de fig. 1 is te zien dat de scheidingslijn van deze 2 velden dwars over de 1^e temporaalwinding heenloopt en uitgaat van een punt in de groeve die de HESCHL-winding van de 1^e temporaalwinding scheidt.

Het eenige kenmerk waarin 22^a van 22^b verschilt is gelegen in het voorkomen van enkele reuzencellen in 22^b die in 22^a geheel ontbreken.

In fig. 7, waardoor veld 22^b getypeerd wordt, zijn 2 reuzencellen te zien.

Vergeleken met fig. 5 — HESCHL-winding — vertoonen zoowel fig. 6 als fig. 7 — 1^e temporaalwinding — in overeenstemming met wat bij Europeaanhersenen gevonden is, een grooter aantal pyramidecellen in de IIIe laag.

Onderstaande fig. 2 geeft de linkertemporaalkwab van Madoereeshersenen *B* te zien.

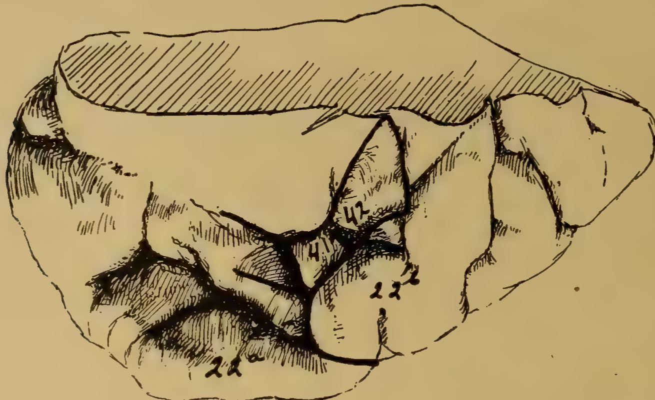


Fig. 2. Linkertemporaalkwab. Madoereeshersenen *B*.

Het blijkt dat hier de HESCHL-winding eveneens weinig ontwikkeld is. Ook het microscopisch onderzoek toonde een treffende overeenkomst zoowel in de cyto-architectoniek als in de veldindeeling. Veld (41 + 42) is echter naar voren niet tot de winding van HESCHL beperkt. Bij mijn poging de grens van dit veld naar voren te bepalen had ik met een slecht gefixeerd schorsdeel te kampen. Het is me daarom niet gelukt deze grens te trekken.

Overigens zijn de fig. 5, 6 en 7 zonder verandering op de cyto-

architectoniek van deze velden (41 + 42), 22^a en 22^b toepasselijk.

Het feit dat dergelijke afwijkingen in 2 verschillende individuen van één ras zoozeer overeenkomen mag niet aan pathologische oorzaken of individueele variabiliteit toegeschreven worden.

Ook het éene geval van VERGOUWEN — in alle overige publicaties wordt veld (41 + 42) als rijk aan reuzencellen beschreven — kan de resultaten bij deze twee Madoereeshersenen niet beïnvloeden.

In hoever we hier van rasverschillen mogen spreken zal een onderzoek van een grooter aantal hersenen moeten beslissen. Mijn resultaten met deze 2 hersenen wettigen zeker het vermoeden in deze richting uitkomsten te verwachten.

Hierdoor aangemoedigd ben ik begonnen andere belangrijke schorsdeelen te onderzoeken op verschillen in cyto-architectoniek en veldbegrenzing vergeleken met Europeaanhersenen.

Ik ben begonnen met de

Gezichtsschors.

Over de cyto-architectoniek van dit veld kan ik kort zijn. De lam. granularis interna — BRODMANN's IVe laag — deelt zich in dit veld duidelijk in 3 lagen, waarvan de middelste vezelrijk en als stria Gennari duidelijk met het bloote oog te vervolgen is. Hiernaast vertoonen de eerste 3 lagen een minder sterke ontwikkeling.

Deze variatie wordt bij vele primaten zeer constant gevonden. Het verwonderde me dus niet geen afwijkingen in de cyto-architectoniek te vinden in de Madoereeshersenen.

Van meer belang beloofden de resultaten van het onderzoek naar de uitbreiding van dit veld — BRODMANN's veld 17 — te zijn.

ELLIOTH SMITH heeft dit veld bij een groot aantal hersenen van Egyptenaren onderzocht.

Bij de bestudeering hiervan bleek het hem echter noodzakelijk den macroscopischen schorsbouw van een zeer groot aantal hersenen van menschen en primaten aan een vergelijking te onderwerpen.

De fissurae en sulci, waaraan ter oriënteering en begrenzing van velden in de occipitaalkwab steeds veel beteekenis moesten worden gehecht, bepaalde hij daarbij.

Het bleek hem dat de verhoudingen van deze sulci lang niet zoo eenvoudig zijn, als tot nu toe steeds aangenomen werd.

Eveneens wijst SMITH op de noodzakelijkheid de configuratie van de occipitaalpool eerst in het licht van deze vergelijkende studies te beschouwen, alvorens tot de veldbegrenzing, speciaal van veld 17 over te gaan. Omgekeerd hielp veld 17 hem in het herkennen van atypisch verloopende sulci.

Het materiaal waarover SMITH beschikte, was behalve veelzijdig



Fig. 3.

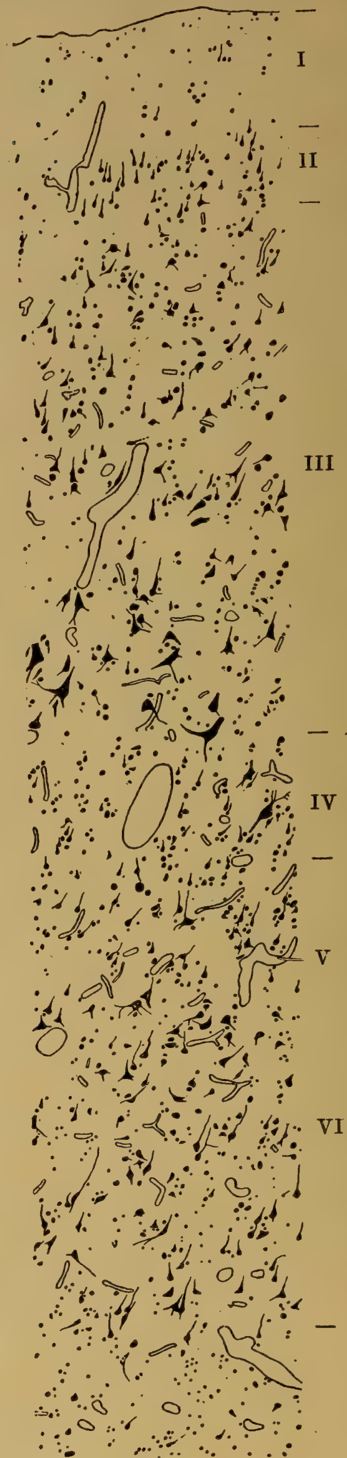


Fig. 4.

ook zeer groot. Zijn publicatie heeft me overtuigd dat ik niets verwachten kon van veldbegrenzingen dan door een soortgelijk onderzoek. Mijn zeer beperkt materiaal verbood me echter in die richting werkzaam te zijn.

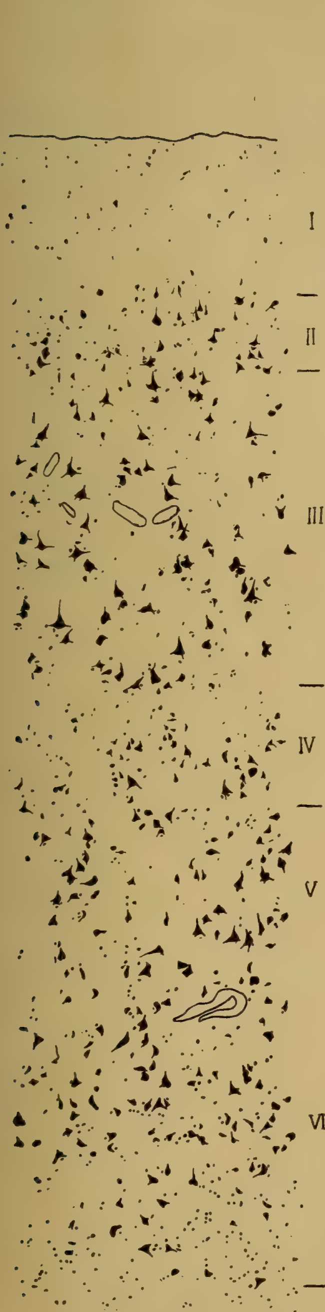


Fig. 5.

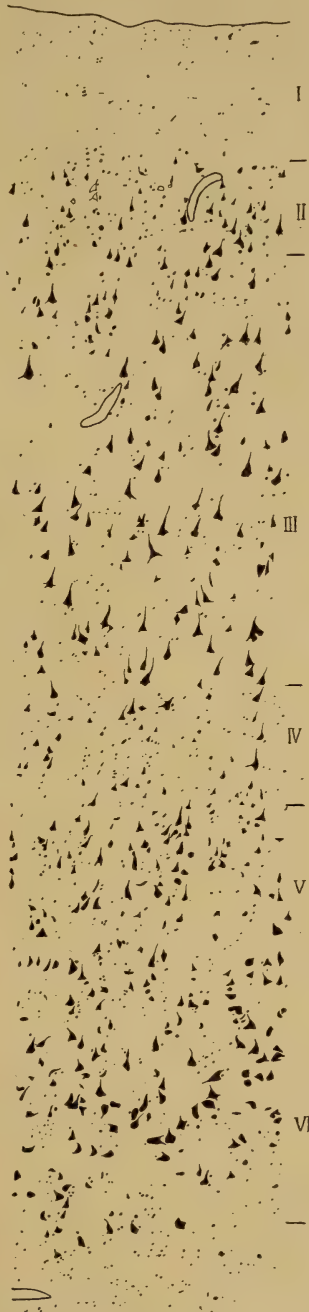


Fig. 6.

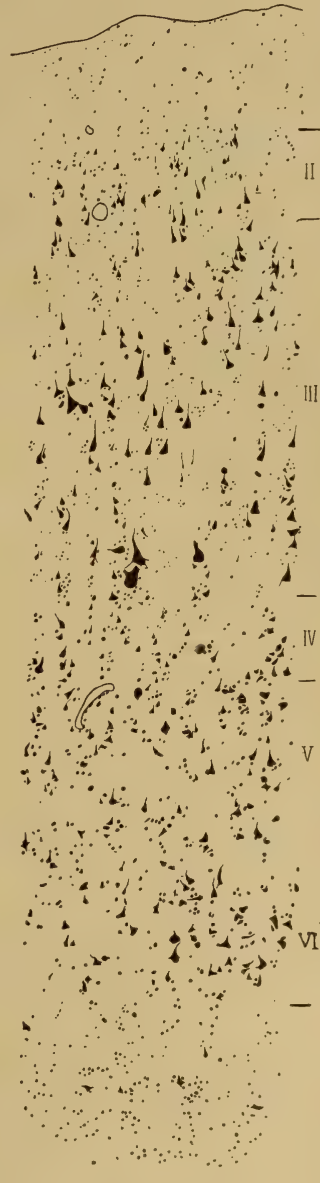


Fig. 7.

Om deze reden heb ik moeten besluiten me uitsluitend tot de bestudeering van cyto-architectonische afwijkingen van Europeaan-hersenen te bepalen en van de veldbegrenzingen alleen dan te gewagen als deze niet gecompliceerd worden door een nauwkeurige kennis en studie van de variaties in de hersengroefteekening. Temeer heb ik hiervan af moeten zien omdat over dit onderwerp verre van eenstemmigheid heerscht.

Ook BRODMANN (1908) heeft aan hersenen van Hereros en Hottentotten verhoudingen van groefteekening gevonden zooals die bij anthropoïde apen het meest gevonden wordt. Hij gaat in zijn opvatting omtrent velduitbreiding en begrenzing in hoofdzaak met ELLIOTH SMITH mee.

In mijn 2 exemplaren heb ik de area striata naar lateraal duidelijk door de sulcus lunatus (E. SMITH) begrensd gevonden. In één exemplaar lag deze sulcus even voor den occipitaalpool op de laterale hersenoppervlakte; in het andere was ze veel meer naar voren gelegen en besloeg het veld 17 dus een grooter deel van de laterale hersenoppervlakte.

Leiden, *Anat. Kab. Hist. afd.*

LITERATUUR.

BRODMANN, K. Der Calcarinatypus, Journ. f. Psych. u. Neurol. 2. 1903.

„ Mitteilung zur histologischen Rindenlokalisation. Journ. f. Psych. u. Neurol. 1906. VI.

„ Ueber das Vorkommen der „Affenspalte" bei fremden Menschenrassen. Ref. Zentralblatt f. Nervenheilk. 1908.

„ Vergleichende Lokalisationslehre der Groszhirnrinde. Leipzig 1909.

CAMPBELL. Histologic. studies on the Localisation of cerebral function. Cambridge 1905.

DROOGLEEVER FORTUYN, A. B. On the cortex of the Auditory Centre, the Insula, and Broca's Convolution in a case of deaf-mutism. Archives of Neurol. Vol. V, 1911.

HAMMARBERG. C. Studien über Klinik und Pathologie der Idiotie, nebst Untersuchungen über die normale Anatomie der Hirnrinde. Upsala 1895.

SMITH. E. The so-called „Affenspalte" in the human (Egyptian) brain. Anat. Anz. 24. 1904.

„ The morphology of the occipital region of the cerebral hemisphere in Man and the Apes. Anat. Anz. 24. 1904.

„ Studies in the morphology of the human brain N°. 1 The occipital region. Records of the Egyptian Government School of medicine. Vol. II. (separat.)

MARINESCO and GOLDSTEIN. Sur l'architectonie de l'ecorce temporale. L'Encephale, 1910.

RAMON Y CAJAL. Studiën über die Hirnrinde des Menschen. Leipzig 1900—1906.

ROSENBERG. L. Ueber die Cytoarchitektonik der ersten Schläfenwinding und der Heschlschen Windung. Monatschr. f. Psych. u. Neurol. 23. 1908.

VERGOUWEN. J. Verslagen der Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, Wis. en Natuurk. afdeeling. Dl. XXVI. 1917.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer TH. DE DONDER: *„Sur les équations différentielles du champ gravifique."*

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

En étudiant le champ gravifique dans l'univers stellaire, M. EINSTEIN a été amené tout récemment [1]), à adopter l'hypothèse que j'avais faite antérieurement, en la considérant comme nécessaire dans tous les cas [2]), à savoir que la courbure totale C de l'espace-temps doit être nulle.

D'autre part, M. EINSTEIN modifie ses équations du champ gravifique: dans chacune d'elles, il introduit un terme nouveau; je démontrerai dans cette note que les équations ainsi corrigées d'EINSTEIN sont identiques aux équations que j'ai données le 12 juin 1916 [3]), à savoir:

$$\bar{k}\,(-g)^{\frac{1}{2}} \sum_k \sum_l g^{kl}\,(i\,k,\ l\,m) = \sum_k (g_{km}\,T_{ik} - \tfrac{1}{4}\,g_{im}\,T_{kk}) \quad . \quad . \quad (1)$$

$$i, k, l, m = 1, 2, 3, 4.$$

Dans ces dix équations différentielles, les symboles g_{im} représentent les dix potentiels d'EINSTEIN; g est le déterminant symétrique formé au moyen de ces g_{im}; chacun des g^{kl} représente le mineur algébrique de g_{kl}, divisé par g; $(ik,\ lm)$ est une parenthèse à quatre indices de CHRISTOFFEL ou de RIEMANN; $\bar{k}$ est une constante universelle; les T_{ik} sont 16 fonctions qui dépendent du champ électromagnétique [4]) de MAXWELL-LORENTZ et du mouvement de la matière [5]) dans le champ gravifique. La configuration de l'espace-temps est déterminée

---

[1]) Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Berlin, 8 février 1917.

[2]) Zittingsverslag Amsterdam XXV, 1916, p. 156.

Archives du Musée TEYLER, Série 2. T. III (voir la fin de ce mémoire).

Dans la suite de cette note, nous désignerons le mémoire précédent sous le nom de: mémoire (Archives TEYLER).

[3]) Voir la fin de mon mémoire (Archives TEYLER).

[4]) Voir équation (355) de mon mémoire (Archives TEYLER).

[5]) Voir mémoire de M. EINSTEIN, p. 799 (Sitz.ber. Akad. Wiss., Berlin, 4 novembre 1915). Remarquons que quand M. EINSTEIN écrit

$$\mathfrak{T}_i^k \equiv (-g)^{\frac{1}{2}}\, T_i^k \equiv (-g)^{\frac{1}{2}} \sum_\sigma g_{i\sigma}\, T^{\sigma k} \equiv (-g)^{\frac{1}{2}} \sum_\sigma g^{k\sigma}\, T_{i\sigma}\,,$$

nous employons le symbole T_{ik}.

par la forme différentielle quadratique :

$$ds^2 \equiv \sum_i \sum_k g_{ik}\, dx_i\, dx_k \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Démonstration. M. EINSTEIN a proposé, dans son récent travail cité, d'étendre le principe d'HAMILTON de la manière suivante : il annule la variation

$$\delta \iiiint (\overline{\mathcal{L}} + \overline{l} + \lambda(-\overline{g})^{\frac{1}{2}})\, dx\, dy\, dz\, dt, \quad . \; . \; . \; . \quad (3)$$

où $\overline{\mathcal{L}}$ est une fonction qui joue un rôle analogue à celui de $\overline{\mathrm{L}}$ dans l'étude du champ électromagnétique dépourvu de matière [1]; où $\overline{l} \equiv \overline{k}\, C\, (-\overline{g})^{\frac{1}{2}}$, et où *$\lambda$ est une fonction de x, y, z et t,* que nous déterminerons plus loin [2]; dans le calcul de la variation δ, on prend, comme on sait, $\delta x = \delta y = \delta z = \delta t = 0$. Les tirets horizontaux qui surmontent les symboles employés servent à rappeler qu'on a fait usage des variables g^{ik} et de leurs dérivées.

Les 10 équations différentielles des extrémales de (3) sont [3]:

$$\overset{im}{\lozenge} [\overline{\mathcal{L}} + \overline{l} + \lambda\, (-\overline{g})^{\frac{1}{2}}] = 0, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

$$i, m = 1, 2, 3, 4$$

où

$$\overset{im}{\lozenge} \equiv \frac{d}{dg^{im}} - \sum_\sigma \frac{d}{dx_\sigma} \left(\frac{d}{dg^{im,\sigma}}\right) + \sum_{\sigma\tau} \frac{d^2}{dx_\sigma dx_\tau} \left(\frac{d}{dg^{im,\sigma\tau}}\right).$$

Remarquons que

$$\overset{im}{\lozenge} (-\overline{g})^{\frac{1}{2}} = \frac{d(-\overline{g})^{\frac{1}{2}}}{dg^{im}} = -\tfrac{1}{2} (-\overline{g})^{-\frac{1}{2}} \frac{d\overline{g}}{dg^{im}}.$$

Grâce au déterminant réciproque de $\overline{g}$, on trouve aisément que :

$$\frac{d\overline{g}}{dg^{im}} = -\,(2 - \varepsilon_{im})\, \overline{g}\, g_{im}$$

où $\varepsilon_{ii} \equiv 1$, et $\varepsilon_{im} \equiv 0$, quand i est différent de m.

Donc :

$$\overset{im}{\lozenge} (-\overline{g})^{\frac{1}{2}} = -\tfrac{1}{2}\, (2 - \varepsilon_{im})(-\overline{g})^{\frac{1}{2}}\, g_{im}. \quad . \; . \; . \; . \quad (5)$$

Les équations (4) et (5) donnent :

$$\overset{im}{\lozenge}\, \overline{l} = -\frac{d\overline{\mathcal{L}}}{dg^{im}} + \frac{\lambda}{2}\, (2 - \varepsilon_{im})\, (-\overline{g})^{\frac{1}{2}}\, g_{im}. \quad . \; . \; . \; . \quad (6)$$

Par extension [4], on aura encore dans le cas d'un champ gravi-

---

[1] Voir équations (324) à (329) de mon mémoire (Archives TEYLER).

[2] M. EINSTEIN supposait que λ était une *constante.*

[3] Pour les détails, voir le chapitre VII de mon mémoire (Archives TEYLER).

[4] Voir l'équation (353) de mon mémoire (Archives TEYLER).

fique contenant de la matière :

$$\frac{d\overline{\mathcal{L}}}{dg^{im}} = \left(\frac{\varepsilon_{im}}{2} - 1\right) \sum_k g_{mk} T_{ik} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

On a d'autre part l'identité remarquable [1]) :

$$(1 + \varepsilon_{im}) \overset{im}{\underset{\vee}{\wedge}} \overline{l} \equiv \overline{k} (-\overline{g})^{\frac{1}{2}} \sum_k \sum_l g^{kl} (ik, lm) - \overline{k} (-\overline{g})^{\frac{1}{2}} C g_{im} \quad . \quad . \quad (8)$$

Rapprochons les relations (6), (7) et (8); les 10 équations différentielles du champ gravifique prennent la forme:

$$\overline{k} (-\overline{g})^{\frac{1}{2}} \sum_k \sum_l g^{kl} (ik, lm) - \overline{k} (-\overline{g})^{\frac{1}{2}} C g_{im} = \sum_k g_{km} T_{ik} + \lambda (-\overline{g})^{\frac{1}{2}} g_{im} \quad (9)$$

Multiplions ces équations (9) par g^{im}, et sommons par rapport à i et à m; d'où, en vertu de [2]) :

$$C \equiv \frac{1}{2} \sum_i \sum_m \sum_k \sum_l g^{kl} g^{im} (ik, lm) \, , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

on trouve la relation

$$\overline{k}\, C (-\overline{g})^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \sum_k T_{kk} - 2\lambda (-\overline{g})^{\frac{1}{2}} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Rappelons que dans le champ électromagnétique de MAXWELL-LORENTZ, on a [3])

$$\sum_k T_{kk} = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

D'autre part, les T_{ik} provenant de la matière valent, d'après EINSTEIN [4]) :

$$T_{ik} = (-\overline{g})^{\frac{1}{2}} \varrho \sum_\sigma g_{i\sigma} \frac{dx_\sigma}{ds} \frac{dx_k}{ds} \, , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

où ϱ désigne la densité de la matière: c'est une fonction de $x, y, z,$ et t. On en déduit que (2) :

$$\sum_k T_{kk} = (-\overline{g})^{\frac{1}{2}} \varrho \, ; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

d'où, en vertu de (11) et (14),

$$\lambda = -\frac{\varrho}{4} - \frac{\overline{k}}{2} C. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Il résulte de (15) que, pour que λ soit fonction de x, y, z, t *seulement*, c'est-à-dire pour que λ soit indépendant des g_{im} et de leurs dérivées, *il faut et il suffit que*:

$$C = 0 \, . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

---

[1]) Voir la fin de mon mémoire (Archives TEYLER).

[2]) Dans la formule (β) qui se trouve à la fin de mon mémoire (Archives TEYLER), il y a une erreur typographique: le facteur $^1/_2$ a été omis.

[3]) Voir la relation ( ) à la fin de mon mémoire (Archives TEYLER).

[4]) Voir p. 799. Sitz.ber. Akad. Wiss. Berlin, 4 novembre 1915.

J'ai donc démontré que mon équation complémentaire est *nécessaire* et suffisante.

En vertu de (15) et (16), on a donc, enfin:

$$\lambda = -\frac{\varrho}{4}; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

et *les équations du champ gravifique deviennent* [(9), (16) et (17)]:

$$\overline{k}(-\overline{g})^{\frac{1}{2}} \sum_k \sum_l g^{kl}(ik, lm) = \sum_k g_{km} T_{ik} - \frac{\varrho}{4}(-\overline{g})^{\frac{1}{2}} g_{im} \quad . \quad . \quad (18)$$

ou encore, en vertu de (14)

$$\overline{k}(-\overline{g})^{\frac{1}{2}} \sum_k \sum_l g^{kl}(ik, lm) = \sum_k (g_{km} T_{ik} - \tfrac{1}{4} g_{im} T_{kk}); \quad . \quad (19)$$

ce sont textuellement les équations que nous avons données le 12 *juin* 1916 [1]; elles entraînent *comme conséquence* [1]) l'équation complémentaire

$$C = 0.$$

Remarquons enfin, que le principe d'HAMILTON généralisé pourra s'énoncer comme suit:

Les équations différentielles de tout champ gravifique et électromagnétique expriment que, dans un espace-temps euclidien, l'intégrale:

$$\iiiint \left[\mathcal{L} - \frac{\varrho}{4}(-\overline{g})^{\frac{1}{2}} \right] dx\, dy\, dz\, dt$$

est extrémée.

Remarque I. L'hypothèse (14), ainsi que nos équations [2]) (353) (Archives TEYLER), sont satisfaites dans le cas où l'on prendrait $\mathcal{L} = \frac{1}{4}\varrho(-\overline{g})^{1/2}$; alors, on aura $T_{\lambda\mu} = \frac{1}{4}\varrho(-\overline{g})^{1/2}\varepsilon_{\lambda\mu}$.

Remarque II. Si l'on n'introduit pas l'hypothèse (14), la relation (11) montre qu'en vertu de $C = 0$, on aura:

$$\lambda = -\tfrac{1}{4}(-\overline{g})^{-\frac{1}{2}} \sum_k T_{kk}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

En substituant cette valeur de λ dans les équations (9), *on obtient encore mes équations* (19). Pour l'application du principe d'HAMILTON (3), on devra dans le second membre de (20) exprimer toutes les quantités en fonction de x, y, z et t; on obtiendra ainsi le λ attaché au système considéré.

---

[1]) Voir la dernière page de mon mémoire (Archives TEYLER).

[2]) Nos conclusions précédentes sont *indépendantes* de l'hypothèse (13).

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer P. EHRENFEST: „*Welke rol speelt de drietalligheid der afmetingen van de ruimte in de hoofdwetten der physica?*"

(Mede aangeboden door den Heer H. KAMERLINGH ONNES).

Inleiding.

„Waarom heeft onze ruimte juist drie afmetingen?" of anders gevraagd: „Welke singuliere kenmerken onderscheiden de meetkunde en natuurkunde in R_3 van die in de overige R_n's?" Zoo gesteld zijn de vragen misschien zonder zin, in elk geval staan ze zoo bloot aan gerechtvaardigde kritiek. Want „is" de ruimte wel? is ze driedimensionaal? En dan de vraag naar het „waarom"! Wat moet men onder „de" natuurkunde van R_4 of R_7 verstaan?

Ik wil niet trachten aan deze vragen een vorm te geven, die minder aanstoot geeft. Gelukt het anderen meerdere singuliere eigenschappen van R_3 aan te wijzen, dan zal ook wel duidelijker worden, op welke „geoorloofde" vraag onze opmerkingen als antwoord passen.

§ 1. Zwaartekracht en beweging der planeten.

Wat de planetenbeweging betreft, zullen we zien, dat er een verschil bestaat zoowel tusschen R_3 en R_2 als tusschen R_3 en de hoogere R_n's wat betreft de stabiliteit der cirkelbanen. Terwijl in R_3 de baan bij een kleine storing in het eindige blijft loopen als de energie niet te groot is, gebeurt dit in R_2 voor alle waarden der energie; voor $n > 3$ in R_n valt de planeet op het aantrekkende centrum of vliegt in het oneindige weg: voor $n > 3$ bestaan geen bewegingen die vergeleken kunnen worden met de elliptische beweging in R_3 — alle banen hebben het karakter van spiralen.

De aantrekking, onder de werking waarvan een planeet in de ruimte R_n rondloopt, stellen wij $\varkappa \frac{Mm}{r^{n-1}}$; daaraan beantwoordt voor $n > 2$ een potentieele energie:

$$V(r) = -\varkappa \frac{Mm}{(n-2)r^{n-2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

We *leiden* die aantrekkingswet *af* uit de differentiaalvergelijking van LAPLACE—POISSON, d.w.z. daaruit:

a. dat de kracht naar het centrum gericht is en functie is van r alleen, dus als zoodanig uit een potentiaal is af te leiden.

b. door toepassing van het theorema van GAUSS over den integraal van den normalen component van de kracht over een gesloten oppervlak uitgestrekt (krachtstroom).

De bewegingsvergelijkingen hebben dus de gedaante:

$$m \frac{d^2 x_h}{dt^2} = - \varkappa \frac{Mm}{r^{n-1}} \frac{x_h}{r} = - \frac{\partial V}{\partial x_h}. \qquad (h = 1, \ldots n)$$

De beweging gebeurt in een plat vlak, daarin voeren we poolcoördinaten in: r en φ, dan zijn in eens op te schrijven de twee eerste integralen:

$$\frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + V(r) = E,$$

$$m r^2 \dot{\varphi} = \Theta .$$

Elimineert men $\dot{\varphi}$ en lost men $\dot{r}$ op, dan vindt men

$$\dot{r} = \sqrt{\frac{2E}{m} - \frac{2V}{m} - \frac{\Theta^2}{m^2 r^2}},$$

$$\dot{r} = \frac{1}{r} \sqrt{Ar^2 + Br^{4-n} - C^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Opdat r langs de baan tusschen positieve waarden schommelt, is noodig, dat $\dot{r}$ reëel is en afwisselend positieve en negatieve waarden aanneemt, dus moet de grootheid onder het wortelteeken positief zijn tusschen twee waarden van r, waarvoor ze nul is. De discussie van de gevallen waarin dit zich voordoet vindt men in het aanhangsel (I). Daar wordt ook het geval $n = 2$ nagegaan, waarvoor (1) moet worden vervangen door:

$$V = \varkappa \, Mm \log r$$

en dus (2) door:

$$\dot{r} = \frac{1}{r} \sqrt{\alpha r^2 - \beta r^2 \log r - \gamma^2}, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2')$$

waarin:

$$\alpha = \frac{2E}{m} \quad , \quad \beta = 2\varkappa M \quad , \quad \gamma^2 = \frac{\Theta^2}{m^2}.$$

Het resultaat van deze discussie is:

n	Cirkelbanen	Bewegingen tusschen twee positieve waarden van r	Beweging naar het oneindige
4 5...	instabiel	onmogelijk!	mogelijk
3	stabiel	mogelijk (bovendien gesloten)	mogelijk
2	stabiel	mogelijk (niet gesloten)	onmogelijk!

Opmerkingen:

1e. Wij herinneren in verband hiermede aan een theorema van Bertrand [1]: De banen van een stoffelijk punt onder invloed van een kracht naar een vast centrum en functie van den afstand tot dat centrum, beschreven, zijn slechts dan gesloten, als de kracht evenredig met dien afstand is of omgekeerd evenredig met het vierkant ervan.

2e. Merkwaardig is het, dat de planetenbanen, die met de elliptische overeenkomen, ook in een niet-euclidische ruimte van drie afmetingen gesloten blijken te zijn, als men de veranderingen in de gravitatiewet en in de vergelijkingen der mechanica behoorende bij de kromming der ruimte aanbrengt. (Verg. Liebmann) [2].

3e. We kunnen ons afvragen, wat er van de afleiding van Bohr voor de reeksen in de spectra wordt in R_n, als $n \neq 3$ is. Laten we bij die afleiding de wet der electrische aantrekking veranderen, zooals die der zwaartekracht en evenals Bohr het moment van hoeveelheid van beweging kwantiseeren. Uit het voorgaande is duidelijk, dat voor $n > 3$ slechts van de cirkelbanen sprake kan zijn. Men krijgt reeksen, die naar het oneindige loopen voor $n > 4$ en voor $n = 4$ een singulier geval dat bijzonder merkwaardig is van het standpunt der kwanten theorie. (Zie het aanhangsel II).

§ 2. Translatie—rotatie, kracht—koppel, electrisch veld—magnetisch veld.

In R_3 is er dualisme tusschen draaiing en translatie, in zooverre beide door drie kenmerkende getallen worden gekarakteriseerd. Dit hangt nauw daarmede samen, dat evenveel coördinatenvlakken als coördinatenassen bestaan.

In elke andere R_n vallen die twee getallen niet samen. Het aantal

1) J. Bertrand, Comptes Rendus. T. 77, 1873, p. 849.

2) H. Liebmann, Nichteuklidische Geometrie. 2e Aufl. 1912, p. 207.

coördinatenassen is n, door deze, twee aan twee samengenomen, kan men $\frac{n(n-1)}{2}$ vlakken brengen. Voor $n > 3$ is $\frac{n(n-1)}{2} > n$, voor $n < 3$ is $n > \frac{n(n-1)}{2}$, b.v.:

voor $n = 2$ heeft men slechts één rotatie en twee translaties,
voor $n = 4$ heeft men 6 rotaties en vier translaties.

Verwant hiermede is de dualiteit, die slechts voor $n = 3$ bestaat tusschen de drie componenten van de kracht en de drie componenten van een koppel, die samen een willekeurig krachtstelsel kunnen vervangen.

Dat evenzoo de dualiteit tusschen de electrische en magnetische grootheden tot R_3 beperkt blijft, ziet men het gemakkelijkste in, als men van de formules der relativiteitstheorie uitgaat.

In R_n wordt het electrische veld door n componenten, het magnetische door $\frac{n(n-1)}{2}$ getallen bepaald.

We noemen de coördinaten in de $n+1$-dimensionale wereldruimte $x_1, \dots x_n$ en vervangen den tijd door $x_0 = ict$. De electrische en magnetische krachten zijn af te leiden uit een $n+1$-talligen potentiaal, (overeenkomstig met den viertalligen vertraagden potentiaal in R_3): $\varphi_0, \varphi_1, \dots \varphi_n$. Daarvan geven de $\frac{n(n-1)}{2}$ componenten van de rotatie:

$$\frac{\partial \varphi_h}{\partial x_k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial \varphi_h} \qquad \begin{pmatrix} h \text{ en } k = 1, \dots n \\ dus \neq 0 \end{pmatrix}$$

het magnetisch veld, en de n componenten van de rotatie:

$$\frac{\partial \varphi_h}{\partial x_0} - \frac{\partial \varphi_0}{\partial x_h} \qquad (h = 1, \dots n)$$

het electrisch veld.

§ 3. Integralen der trillingsvergelijking in $\mathbf{R}_n$.

(Uitbreiding der vertraagde potentialen).

De integralen der vergelijking:

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - \Delta \varphi = 0$$

hebben in R_3 de volgende eigenschappen: Heeft men ten tijde $t = 0$ overal $\varphi = 0$ en $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$ behalve in een klein gebied γ, dan is op een willekeurig later oogenblik t (als t slechts groot genoeg gekozen

is) nog overal $\varphi = 0$, $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$, behalve in een dunne schil tusschen twee oppervlakken (fig. *A*), die, als γ klein genoeg wordt, tot bol-oppervlakken naderen, die hun middelpunt in γ hebben.

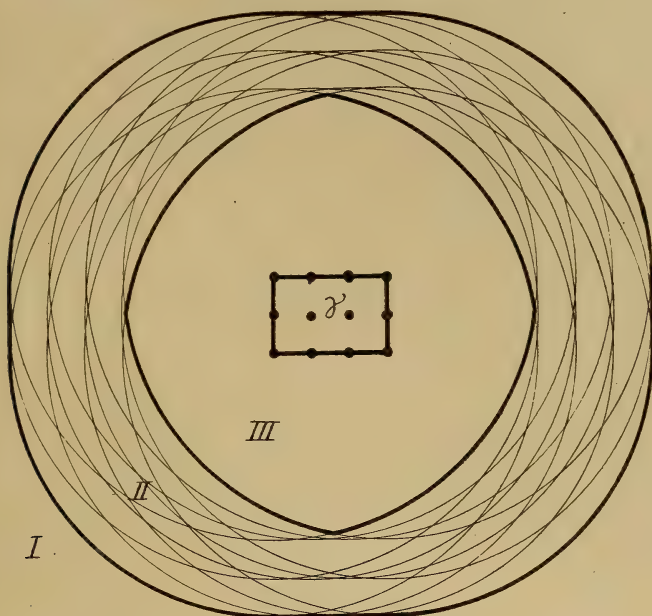


Fig. A.

In R_2 is het anders: Hier heeft men behalve een evenwichtsverstoring in een ring tusschen twee concentrische lijnen om γ ook nog een asymptotisch afnemende evenwichts- verstoring in het geheele gebied (III), dat door de binnenste lijn omsloten wordt.

Alle R_{2n+1}*'s gedragen zich in dit opzicht analoog aan* R_3, *alle* R_{2n}*'s analoog aan* R_2 (zie aanhangsel III).

Maar onder de R_{2n+1}'s onderscheidt zich R_3 weer door een bijzonderheid, die voor den dag komt, als men de vertraagde potentialen, d. w. z. de integralen der differentiaalvergelijking:

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - \Delta\varphi = \varrho$$

voor R_3 vergelijkt met die voor de hoogere R_{2n+1}'s, b.v. voor R_5.

Voor R_3:

$$\varphi = \frac{1}{C_3}\iiint d\omega \, \frac{[\varrho]}{r},$$

Voor R_5:

$$\varphi = \frac{1}{3C_5}\iiiint\!\!\int d\omega \left\{ \frac{[\varrho]}{r^3} + \frac{\frac{1}{c}\left[\frac{\partial \varrho}{\partial t}\right]}{r^2} \right\},$$

Voor R_7:

$$\varphi = \frac{1}{5C_7}\int\cdots\int d\omega \left\{ \frac{[\varrho]}{r^5} + \frac{1}{c}\frac{\left[\frac{\partial\varrho}{\partial t}\right]}{r^4} + \frac{1}{c^2}\frac{\left[\frac{\partial^2\varrho}{\partial t}\right]}{r^3} \right\} .$$

(zie het aanhangsel IV).

Hierin zijn: $C_3 = 4\pi$, $C_5 = \frac{8}{3}\pi^2$, $C_7 = \frac{11}{15}\pi^3$ de oppervlakten van bollen met een straal, gelijk aan de eenheid, in R_3, R_5, R_7; het symbool $[\varrho]$, $\left[\frac{\partial\varrho}{\partial t}\right]$, $\left[\frac{\partial^2\varrho}{\partial t^2}\right]$ beteekent, dat men de waarden op den tijd $t - \frac{r}{c}$ (de „vertraagde waarde”) moet nemen. Men ziet: In tegenstelling met R_3 worden in R_5, R_7 enz. de vertraagde potentialen behalve door ϱ ook nog door de differentiaalquotienten daarvan naar den tijd bepaald.

Daarbij valt nog op te merken, dat voor groote waarden van r (waarmee men bij stralingsproblemen uitsluitend te doen heeft) het telkens juist op het hoogste differentiaalquotient van ϱ aankomt, omdat dit door de laagste macht van r wordt gedeeld. Een elektron met scherp begrensde lading veroorzaakt dus bij zijn beweging hooge singulariteiten.

Aanhangsel.

I. De discussie, bedoeld in § 1 is het gemakkelijkste aan de hand van figuur 1, waarin de gestippelde lijnen de termen Ar^2 en Br^{4-n} als functie van r geven, de getrokken kromme lijn hun som voorstelt en de horizontale lijn het stuk C^2, dat moet worden afgetrokken. In deze graphische voorstelling luidt de eisch, dat de horizontale lijn de getrokken kromme in 2 punten snijdt, tusschen welke de eerste beneden de laatste ligt zoodat hier het verschil $(Ar^2+Br^{4-n})-C^2$ positief is.

Voor $n=2$ is figuur 2 van analoge constructie toegevoegd: de lijnen stellen voor: αr^2, $-\beta r^2 \log r$,[1]) hun som en γ^2. Aan den eisch is steeds voldaan.

---

[1]) $-A$ is de energie, die de planeet moet krijgen om zonder snelheid oneindig ver weg te worden gebracht, vermenigvuldigd met $\frac{2}{m}$, $-\alpha$ daarentegen de energie die de planeet moet krijgen om zonder snelheid op den afstand 1 van het centrum te worden gebracht, vermenigvuldigd met $\frac{2}{m}$.

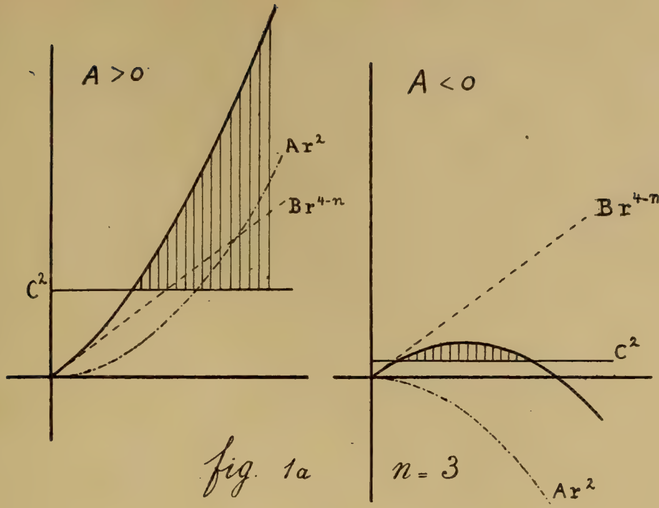


fig. 1a $n = 3$

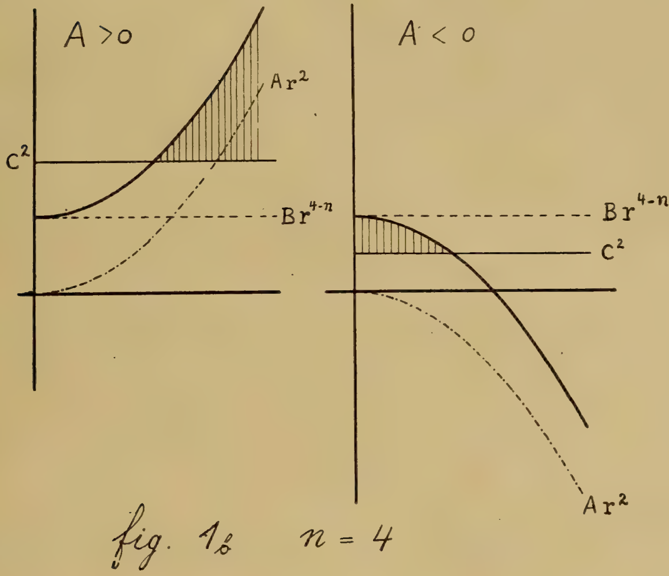


fig. 1b $n = 4$

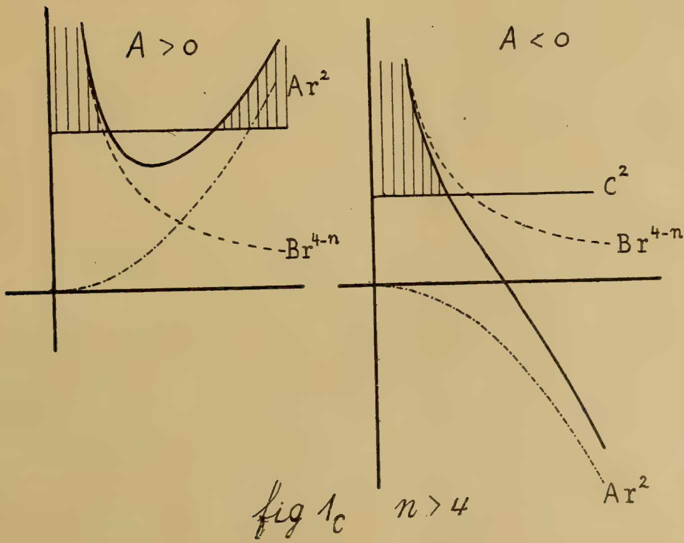


fig 1c $n > 4$

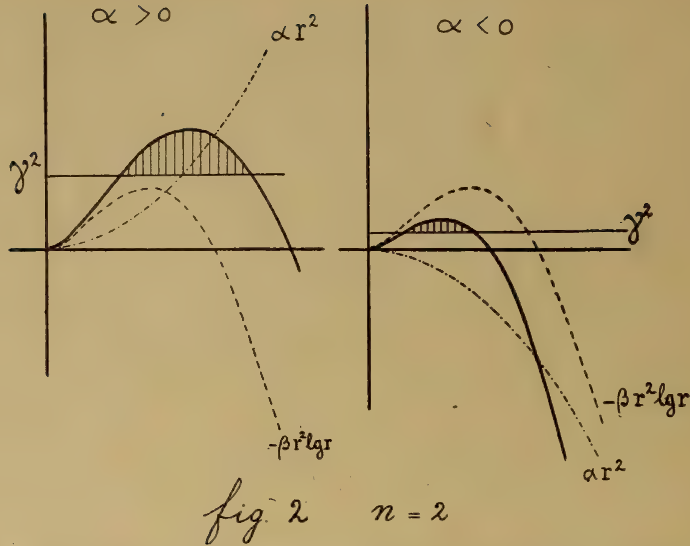


fig. 2 $n = 2$

II. Dat de electrische aantrekking de centripetale kracht voor de cirkelbeweging oplevert, geeft ons de betrekking:

$$mr\,\varphi^2 = \frac{e^2}{r^{n-1}}\,; \qquad (A)$$

de eisch van BOHR voor de stationaire cirkelbanen geeft:

$$mr^2\,\dot{\varphi} = \frac{\tau h}{2\pi}$$

waar τ een geheel getal is.

Voor den τ^{den} cirkel is de energie dus:

$$E_\tau = \tau^{-\frac{2(n-2)}{4-n}} \left(\frac{4\pi^2 m}{h^2}\right)^{\frac{(n-2)}{4-n}} e^{\frac{4}{4-n}}\,\frac{2(n-2)}{n-4}\,,$$

voor $n > 2$.

We onderstellen, dat ook voor R_n de uitgestraalde frequenties te berekenen zijn uit:

$$\nu_{\sigma,\tau} = \frac{E_\sigma - E_\tau}{h}$$

Voor $n = 4$ heeft men een singulier geval, dan gaat vergelijking (A) over in:

$$r^4\,\dot{\varphi}^2 = \frac{e^2}{m}$$

dus:

$$mr^2\,\dot{\varphi} = e\sqrt{m}\,.$$

Het moment van hoeveelheid van beweging kan dus slechts één volkomen bepaalde waarde hebben: $e\sqrt{m}$, de aantrekkingsconstante hangt dus, als de kwantenvoorwaarde (noodzakelijkerwijze met één waarde van τ) blijft bestaan, met h samen. Voor $n > 4$ krijgen we:

$$\nu_{\sigma,\tau} = \nu_0 (\sigma^\varkappa - \tau^\varkappa),$$

waarin $\varkappa$ een positief, in 't algemeen gebroken, getal is, dus krijgen we reeksen in het spectrum, die bij vastgehouden σ en aangroeiende τ steeds verder uiteenliggende lijnen in het ultraviolet bevatten.

III. De oplossing van de trillingsvergelijking voor een membraan kan men uit die voor een driedimensionaal lichaam afleiden, door in het laatste de evenwichtsverstoringen in den aanvang onafhankelijk van één der rechthoekige coördinaten, b.v.: z te geven. Bollen met een straal $r = ct$ om een vast punt snijden dan voortdurend het gebied van de aanvankelijke evenwichtsverstoring. De uitvoering der berekening leert, dat het aantal integraties, dat moet worden uitgevoerd als één der coördinaten niet voorkomt nog even groot blijft als wanneer dit wel het geval is.[1]) Dit maakt, dat men in R_2 steeds een evenwichtsverstoring houdt, daar, waar deze eenmaal gekomen is. Analoog kan men van een oplossing voor R_{2n+1} overgaan op een voor R_{2n}. Op deze manier kan men inzien, dat de R_{2n}'s de eigenschap van het voortduren van een eenmaal begonnen evenwichtsverstoring gemeen hebben.

IV. Het gemakkelijkste is de afleiding van deze oplossingen volgens de methode van KIRCHHOFF [2]). Daarbij wordt gebruik gemaakt van een bijzondere oplossing χ van de vergelijking zonder tweede lid. Deze χ is slechts functie van t en den afstand r tot een vast punt P, zoodat de vergelijking, waaraan χ voldoet in R_n luidt:

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\chi}{\partial t^2} - \frac{n-1}{r}\frac{\partial\chi}{\partial r} - \frac{\partial^2\chi}{\partial r^2} = 0 .$$

Past men de operatie $D = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}$ toe op een bijzondere oplossing van deze vergelijking, dan krijgt men een oplossing van dezelfde vergelijking voor $n+2$ i.pl.v. n. Voor oneven n is de bijzondere oplossing:

$$\chi = D^{\frac{n-1}{2}} \left\{ G\left(t + \frac{r}{c}\right) \right\},$$

d. i. voor $n = 1$

$$G\left(t + \frac{r}{c}\right)$$

waar G een willekeurige funktie is;

voor $n = 3$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial G}{\partial r} \text{ of ook } = \frac{1}{r} F\left(t + \frac{r}{c}\right)$$

[1]) Vgl. b.v. H. A. LORENTZ: The theory of electrons. Note 4, p. 233.

[2]) Zie b.v. RAYLEIGH, Theory of Sound, Ch. XIV, § 275.

(F een willekeurige funktie);

voor $n=5$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}F\left(t+\frac{r}{c}\right)\right)=-\frac{1}{r^3}F\left(t+\frac{r}{c}\right)+\frac{1}{r^2c}F'\left(t+\frac{r}{c}\right)$$

enz.

Passen we nu de identiteit van GREEN toe op de gezochte oplossing ψ en deze χ (b.v. voor $n=5$) in het geheele gebied ω buiten een bolletje met straal R om P, dan krijgen we, als Σ het oppervlak van het bolletje is en N zijn naar ω gerichte normaal:

$$-\iiiint d\Sigma\left(\psi\frac{\partial\chi}{\partial N}-\chi\frac{\partial\psi}{\partial N}\right)=$$

$$=\frac{d}{dt}\iiiiint d\omega\left(\chi\frac{\partial\psi}{\partial t}-\psi\frac{\partial\chi}{\partial t}\right)+\iiiiint d\omega\,\chi\varrho.$$

Nu wordt over t geïntegreerd van een waarde t_1 tot een waarde t_2, die respectievelijk voldoende groot negatief en positief zijn [1]). Voor de willekeurige funktie F die in χ voorkomt nemen we een functie, die nul is voor alle waarden van het argument, behalve voor die, vlak bij nul liggende (daar gaat men tot de limiet over), echter zoo, dat de integraal van F over dat kleine gebied bij nul juist 1 oplevert. De identiteit gaat dan, bij verwisselen van limietovergang en integratie [2]) en samentrekken van het bolletje over in:

$$-3C_5\psi_{P,(t=0)}=-\int_{t_1}^{t_2}dt\iiiiint d\omega\,\varrho\left\{-\frac{1}{r^3}F\left(t+\frac{r}{c}\right)+\frac{1}{r^2c}F'\left(t+\frac{r}{c}\right)\right\},$$

of na een partieele integratie in:

$$\psi_{P,(t=0)}=\frac{1}{3C_5}\left\{\int d\omega\frac{(\varrho)_{t=-\frac{r}{c}}}{r^3}+\int d\omega\frac{\left(\frac{\partial\varrho}{\partial t}\right)_{t=-\frac{r}{c}}}{r^2c}\right\}.$$

Verschuiving van het nulpunt van t geeft het gewenschte resultaat.

---

[1]) Eigenlijk is noodig, dat het gebied ook naar buiten begrensd wordt en voor de grootste waarde van r die voorkomt, moet $t_1+\frac{r}{e}$ nog negatief zijn. Pas later gaat men dan tot de grens van een oneindig groot gebied over.

[2]) Gelijk bekend is, is deze verwisseling — welke niet nader gerechtvaardigd is — karakteristiek voor de methode van KIRCHOFF. Ze wordt hier door ons overgenomen. Wenscht men de integratie streng uit te voeren, dan zal men gebruik moeten maken van een methode die J. HADAMARD gegeven heeft: Acta Math. 31 (1908) p. 333; zie speciaal § 22. Verg. voor verdere litteratuur: J HADAMARD, Journ. de Phys. 1906.

Natuurkunde. De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. M. BURGERS: *„Het spektrum van een roteerend molekuul volgens de theorie der quanta."*

(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES)

§ 1. *Inleiding.*

N. BJERRUM heeft er de aandacht op gevestigd dat wanneer een molekuul, dat een trillenden resonator draagt, *roteert,* deze rotatie invloed moet hebben op de frequentie van het uitgezonden licht [1]). Is de frequentie [2]) van den resonator ν_0, de hoeksnelheid van het molekuul $\omega = 2\pi\nu'$, dan komen in het uitgezonden licht behalve de frequentie ν_0, ook de frequenties $\nu_0 + \nu'$ en $\nu_0 - \nu'$ voor. Omgekeerd zullen dergelijke molekulen uit de op hen vallende straling trillingen van de frequenties $\nu_0, \nu_0 + \nu', \nu_0 - \nu'$ absorbeeren. Hiermee heeft BJERRUM de struktuur verklaard van de absorbtiebanden die sommige gassen, zooals b.v. waterdamp, in het ultrarood vertoonen. Daartoe werd aangenomen dat de rotatiesnelheid van het molekuul door een quantenvoorwaarde gegeven is, zoodat ω slechts waarden kan hebben welke een geheel veelvoud zijn van een bepaald bedrag ω_0. In het spektrum van een dergelijk gas zal een lijn van de frequentie ν_0 aan weerszijden begeleid zijn door equidistante satellieten, gegeven door de algemeene formule:

$$\nu_I = \nu_0 + n \frac{\omega_0}{2\pi}.$$

De bij waterdamp en andere gassen waargenomen absorbtiebanden hebben inderdaad een bouw, die door bovenstaande formule weergegeven kan worden [3]).

Op grond van de opvattingen der quantentheorie der atomen is men echter geneigd aan te nemen dat een bepaalde spektraallijn niet uitgezonden wordt door een trillenden resonator, maar dat hiertoe noodig is, dat een elektron uit een bepaalden bewegingstoestand

---

[1]) N. BJERRUM, Nernst-Festschrift, p. 93 (1912). — Het eerst is op dezen invloed van de rotatie gewezen door RAYLEIGH (Scientific Papers, IV, p. 17). — Zie ook: W. C. MANDERSLOOT, De breedte van spektraallijnen (Diss. Utrecht 1914).

[2]) Met frequentie wordt hier steeds bedoeld: aantal trillingen per sekonde.

[3]) Zie bv. EVA VON BAHR, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **15**, p. 710, 1150, (1913). H. RUBENS & G. HETTNER, Sitz. Ber. Berl. Akad. p. 167, 1916.

„overspringt" in een anderen. Is de energie van het elektron in den 1^en^ toestand: α', in den 2^en^ α'', dan wordt volgens de hypothese van BOHR het verschil $\alpha'-\alpha''$ uitgezonden als lichttrillingen van de frequentie:

$$\nu = \frac{\alpha'-\alpha''}{h}$$

Omgekeerd kan het elektron licht van deze zelfde frequentie absorbeeren, wanneer het uit den tweeden toestand naar den eersten terugspringt.

Men kan zich nu afvragen of indien een elektron zich beweegt in het veld van een roteerend molekuul, de rotatie een dergelijken invloed zal hebben op het uitgezonden licht, als dit in de theorie van BJERRUM het geval is. Het doel van de volgende mededeeling is aan te toonen dat het ten minste voor sommige roteerende systemen mogelijk is, uit de onderstellingen der quantentheorie spektraalformules af te leiden, die hetzelfde karakter vertoonen als de formule van BJERRUM.

§ 2. *Algemeene formules voor de beweging van een elektron in het veld van een roteerend molekuul.*

Ondersteld wordt dat het molekuul een onveranderlijken vorm heeft, en om een in de ruimte vaststaande as kan roteeren. De stand van het molekuul wordt bepaald door den hoek van draaiing φ_2. In het veld van het molekuul beweegt zich een elektron; de plaats van het elektron zal aangegeven worden door poolkoördinaten r, ϑ, φ_1; de as van het koördinaten-systeem valt samen met de as van rotatie van het molekuul.

De potentieele energie V van het systeem is een funktie van den relatieven stand van het elektron ten opzichte van het molekuul, en is dus afhankelijk van r, ϑ en $\varphi_1-\varphi_2$ [1]). Zij m de massa van het elektron, I het traagheidsmoment van het molekuul ten opzichte van de rotatie-as; dan is de funktie van Lagrange voor het systeem:

$$L = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2 . \dot{\vartheta}^2 + r^2 . \sin^2\vartheta . \dot{\varphi}_1^2) + \frac{I}{2}\dot{\varphi}_2^2 - V(r, \vartheta, \varphi_1 - \varphi_2) \quad . \quad . \quad (1)$$

Stel hierin:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \psi_1 \, ; \quad \varphi_2 = \psi_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Berekent men de momenten die bij de koördinaten $r, \vartheta, \psi_1, \psi_2$ behooren, en gaat men over op de funktie van HAMILTON, dan wordt

---

[1]) In V moet $\varphi_1-\varphi_2$ zeker voorkomen, daar anders de rotatie van het molekuul geen invloed kan hebben op de beweging van het elektron. (Dit geldt evenzoo in de theorie van RAYLEIGH-BJERRUM, zie W. C. MANDERSLOOT, l. c. II, § 3).

voor de laatste gevonden:

$$H = \frac{1}{2m}\left(R^2 + \frac{\Theta^2}{r^2} + \frac{\Psi_1^2}{r^2 sin^2\vartheta}\right) + \frac{(\Psi_2 - \Psi_1)^2}{2I} + V(r, \vartheta, \psi_1) \quad . \quad (3)$$

Daar ψ_2 een cyklische koördinaat is, is Ψ_2 konstant. Ψ_2 stelt voor het totale moment van hoeveelheid van beweging van molekuul plus elektron, en bepaalt dus de rotatie van het geheele systeem.

Is $\Psi_2 = 0$, dan wordt de beweging van het elektron beheerscht door de funktie:

$$H_0 = \frac{1}{2m}\left(R^2 + \frac{\Theta^2}{r^2} + \frac{\Psi_1^2}{r^2 sin^2\vartheta}\right) + \frac{\Psi_1^2}{2I} + V(r, \vartheta, \psi_1) \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Ondersteld wordt nu dat het mogelijk is oplossingen van het door (4) gekarakteriseerde („niet door de rotatie gestoorde") probleem te vinden, en dat voor deze oplossingen de koördinaten en momenten uitgedrukt kunnen worden als periodieke funkties (met periode 2π) van 3 variabelen $q_1\, q_2\, q_3$, welke lineair met den tijd aangroeien (zg. „hoekvariabelen")[1]. Voert men nu nog de bij deze variabelen behoorende kanonische momenten $p_1\, p_2\, p_3$ in[2], dan kunnen de oorspronkelijke koördinaten en momenten $r, \vartheta, \psi_1, R, \Theta, \Psi_1$ als funkties van $q_1\, q_2\, q_3\, p_1\, p_2\, p_3$ worden uitgedrukt. Deze transformatie der variabelen bezit de eigenschap dat de kanonische (HAMILTON'sche) vorm der bewegingsvergelijkingen behouden blijft.[3])

Om oplossingen van het door (3) gegeven probleem ($\Psi_2 \neq 0$) te vinden, kan men dit opvatten als een storingsvraagstuk, en in plaats van de oude koördinaten en momenten de p's en q's als nieuwe veranderlijken invoeren. In het gestoorde probleem zijn de p's niet konstant, terwijl ook de q's niet meer lineair met den tijd veranderen. De bewegingsvergelijkingen voor de q's en p's zijn dan de vergelijkingen van HAMILTON, afgeleid uit de funktie $K(q, p)$, welke men verkrijgt door in (3) voor de oude koördinaten en momenten hun uitdrukkingen in de q's en p's te substitueeren. Deze funktie

---

[1]) Oplossingen van dergelijken aard worden, zooals bekend is, gebruikt in de Astronomie, speciaal voor de behandeling van storingsproblemen. Ze hebben gewoonlijk den vorm van trigonometrische reeksontwikkelingen naar cosinussen en sinussen van kombinaties der q's. — (Voor ψ_1 is de uitdrukking eenigszins anders, daar deze variabele onbegrensd kan toenemen; men kan b.v. voor ψ_1 vinden: $\psi_1 = q_3$ plus een periodieke funktie van $q_1 q_2 q_3$).

In de quantentheorie zijn deze oplossingen het eerst ingevoerd door K. SCHWARZSCHILD (Sitz. Ber. Berl. Akad p. 548, 1916) Zie hierover ook: J. M. BURGERS, deze Verslagen XXV, p. 1055, 1917.

[2]) Deze momenten $p_1 p_2 p_3$ zijn konstanten.

[3]) Zie b.v. WHITTAKER, Analytical Dynamics, p. 297, 396. (Cambridge 1904).

beeft den vorm :

$$K(q,p) = H_0 - \frac{\Psi_1 \Psi_2}{I} + \frac{\Psi_2^2}{2I} =$$
$$= A_0 (p_1 p_2 p_3) + \frac{\Psi_2^2}{2I} - \frac{\Psi_{10} (p_1 p_2 p_3) . \Psi_2}{I} -$$
$$- \frac{\Psi_2}{I} \sum{}' \left[\beta_{m_1 m_2 m_3} (p_1 p_2 p_3) . \begin{Bmatrix} cos \\ sin \end{Bmatrix} (m_1 q_1 + m_2 q_2 + m_3 q_3) \right] \quad (5)^{1)}$$

waar Ψ_{10} de gemiddelde waarde van Ψ_1 (het moment van hoeveelheid van beweging van het elektron) voorstelt.

Aangenomen zal verder worden :

a. dat in $A_0 (p_1 p_2 p_3)$ alle drie p's voorkomen, en zoo dat tusschen de differentiaalquotienten $^{\partial A_0}/_{\partial p_1}$, $^{\partial A_0}/_{\partial p_2}$, $^{\partial A_0}/_{\partial p_3}$ geen rationale betrekkingen bestaan ;

b. dat I groot is, zoodat de grootheid $^{\Psi_2}/_I$ klein is t.o.v. de gemiddelde hoeksnelheid van het elektron, en dat kwadraten en hoogere machten van deze grootheid verwaarloosd mogen worden.

Dan kan men volgens een voor het eerst door DELAUNAY ingevoerde methode [2]) gemakkelijk oplossingen van het gestoorde probleem krijgen, welke tot op termen van de eerste orde in $^{\Psi_2}/_I$ juist zijn ; deze oplossingen hebben den vorm :

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= P_1 + \frac{\Psi_2}{I} . \sum{}' \left[\gamma_{m_1 m_2 m_3} (P_1 P_2 P_3) . \begin{Bmatrix} cos \\ sin \end{Bmatrix} (m_1 Q_1 + m_2 Q_2 + m_3 Q_3) \right] \\ q_1 &= Q_1 + \frac{\Psi_2}{I} . \sum{}' \left[\delta_{m_1 m_2 m_3} (P_1 P_2 P_3) . \begin{Bmatrix} cos \\ sin \end{Bmatrix} (m_1 Q_1 + m_2 Q_2 + m_3 Q_3) \right] \end{aligned} \right\} (6)$$

waar $Q_1 \; Q_2 \; Q_3$ nieuwe hoekvariabelen zijn, en $P_1 \; P_2 \; P_3$ de hierbij behoorende kanonische momenten.

Voor de *totale energie* van het systeem wordt gevonden (eveneens tot op termen van de eerste orde in $^{\Psi_2}/_I$) :

$$\alpha = A_0 (P_1 P_2 P_3) - \frac{\Psi_2}{I} . \Psi_{10} (P_1 P_2 P_3) + \frac{\Psi_2^2}{2I} \; ^{3)} \; . \; . \; . \; (7)$$

§ 3. *Quantenvoorwaarden.*

In aansluiting aan de ideeën van SCHWARZSCHILD [4]) kan men voor

---

[1]) Met Σ' wordt aangeduid: sommatie over alle positieve en negatieve waarden der m's, met uitzondering van den term waarin alle m's gelijktijdig nul zijn.

[2]) Zie WHITAKKER, l. c. p. 404.

[3]) Men kan bij benadering de 3 termen van deze vergelijking aldus interpreteeren: A_0 is de energie van het elektron ; $\Psi_2^2/2I$ is de rotatie-energie van het molekuul ; de term $-\frac{\Psi_2 . \Psi_{10}}{I}$ hangt samen met de door de rotatie opgewekte reaktie van CORIOLIS.

[4]) K. SCHWARZSCHILD, l. c.

het systeem de quantenvoorwaarden aldus invoeren:

de grootheden $P_1\ P_2\ P_3\ \Psi_2$ zijn geheele veelvouden van $\frac{h}{2\pi}$:

$$P_1 = n_1 \frac{h}{2\pi};\ P_2 = n_2 \frac{h}{2\pi};\ P_3 = n_3 \frac{h}{2\pi};\ \Psi_2 = n_4 \frac{h}{2\pi} \quad . \ . \ (8)$$

Dan wordt de energie, uitgedrukt in de vier quantengetallen $n_1\ n_2\ n_3\ n_4$:

$$\alpha = \alpha_0 (n_1 n_2 n_3) - n_4 . \frac{\alpha_1 (n_1 n_2 n_3) . h}{2\pi I} + n_4^2 \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad . \ . \ . \ (9)$$

Springt het elektron van een bewegingstoestand, gekenmerkt door de quantengetallen $n_1'\ n_2'\ n_3'\ n_4'$ over in een anderen, gekenmerkt door $n_1''\ n_2''\ n_3''\ n_4''$, waarbij de energie afneemt van α' tot α'', dan wordt volgens de hypothese van BOHR licht uitgezonden van de frequentie:

$$\nu = \frac{\alpha' - \alpha''}{h} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (10)$$

De spektraallijnen van het beschouwde molekuul zijn dus gegeven door de formule:

$$\nu = \frac{\alpha_0' - \alpha_0''}{h} - \frac{n_4' . \alpha_1' - n_4'' . \alpha_1''}{2\pi I} + (n_4'^2 - n_4''^2) \frac{h}{8\pi^2 I} \quad . \ . \ (11)$$

Met behulp van deze formule kan men den invloed van de rotatie op het spektrum aantoonen.

§ 4. *Beschouwing van het spektrum.*

Men kan de door form. (11) gegeven lijnen (welke door 8 getallen bepaald zijn) op verschillende wijzen in groepen bijeen nemen. Om den invloed van de rotatie van het molekuul zoo duidelijk mogelijk te laten uitkomen, kan men bv. 1 bepaalden overgang $n_1'\ n_2'\ n_3' \rightarrow n_1''\ n_2''\ n_3''$ in het oog vatten (zoodat $\alpha_0'\ \alpha_0''\ \alpha_1'\ \alpha_1''$ vaste waarden hebben), en dan nagaan wat voor lijnen verkregen worden door aan n_4' en n_4'' verschillende waarden toe te kennen.

A. Is vooreerst $n_4 = n_4'' = 0$ (in geen van beide toestanden roteert het molekuul als geheel), dan is de frequentie:

$$\nu_0 = \frac{\alpha_0' - \alpha_0''}{h} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (12)$$

B. Is $n_4' = n_4'' \neq 0$, dan vindt men:

$$\nu_I = \nu_0 - n_4' \frac{\alpha_1' - \alpha_1''}{2\pi I} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (13)$$

De oorspronkelijke lijn ν_0 wordt dus naar weerszijden begeleid

door equidistante *satellieten,* evenals in de theorie van BJERRUM. De afstand der satellieten is hier:

$$\Delta \nu = \frac{a_1' - a_1''}{2\pi I} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (14)$$

Deze waarde is in het algemeen niet dezelfde als die welke door de theorie van BJERRUM gegeven wordt, en gelijk is aan:

$$\Delta \nu = \frac{h}{4\,\pi^2 I} \quad \ldots\ldots\ldots (14a)$$

De beide uitdrukkingen kunnen overeenstemmen wanneer bv. $a_1 = n_3 \frac{h}{2\pi}$ is, zooals in sommige systemen tenminste bij benadering het geval kan zijn [1]).

C. Is $n_4' \neq n_4''$, zoodat men de algemeene formule (11) houdt, dan blijkt elke lijn ν_0 een tweevoudig oneindig stel satellieten te bezitten, waarvan de afstanden gegeven zijn door een kwadratische formule. Deze formule stemt in vorm overeen met die welke door DESLANDRES en anderen voor de bandenspektra opgesteld zijn. [2]) Een dergelijke formule is het eerst uit de quantentheorie afgeleid door SCHWARZSCHILD [3]); deze heeft er ook op gewezen dat indien men uit den koëfficient van den kwadratischen term het traagheidsmoment van het molekuul I berekent, de gevonden waarden van de goede orde van grootte zijn.

Andere groepen van lijnen.

D. Indien bij den overgang van den eenen bewegingstoestand in

---

[1]) Het verschil tusschen de formules (14) en (14a) is van belang indien men uit de gemeten afstand der lijnen de grootte van het traagheidsmoment I wil berekenen. (In de theorie van BJERRUM wordt ook wel $\frac{h}{2\pi^2 I}$ voor $\Delta\nu$ opgegeven, in plaats van de waarde (14a); zie b.v. H. RUBENS en G. HETTNER, l. c. p. 168).

Een belangrijker punt van verschil met de theorie van BJERRUM is dat de door (14) gegeven waarde afhankelijk is van $a_1' - a_1''$ en dus van $n_1' n_2' n_3' n_1'' n_2'' n_3''$. Voor verschillende lijnen ν_0 zal dus $\Delta\nu$ in het algemeen *niet* dezelfde waarde hebben, wat volgens BJERRUM wel het geval moet zijn.

Zie verder het in § 5 besproken voorbeeld.

[2]) Zie b.v. H. KONEN, Das Leuchten der Gase und Dämpfe, p. 214, vgl. (BRAUNSCHWEIG, 1913).

[3]) K. SCHWARZSCHILD, l. c. p. 566. — SCHWARZSCHILD neemt aan dat de rotatie van het molekuul en de beweging van het elektron geen invloed op elkaar uitoefenen wat in het bovenstaande een essentieele onderstelling was. In de formule van SCHWARZSCHILD ontbreekt dientengevolge de term die n_4' en n_4'' in den eersten graad bevat.

den anderen $n_1\, n_2\, n_3$ dezelfde waarden behouden, en slechts n_4 verandert, krijgt men een systeem van lijnen, dat men met den naam van „rotatie-spektrum" zou kunnen aanduiden:

$$\nu_r = -(n_4' - n_4'')\cdot\frac{\alpha_1}{2\pi I} + (n_4'^2 - n_4''^2)\frac{h}{8\pi^2 I} \quad . \; . \; . \; (15)$$

Naar de grootte van de koëfficienten te oordeelen zullen deze lijnen in het ultrarood liggen. (Ze strekken zich uit tot $\nu = 0$, $\lambda = \infty$).

E. In het absorptie-spektrum van waterdamp zijn door RUBENS en HETTNER[1]) ook lijnen waargenomen die in verband staan met de door (13) gegeven reeks, en waarvan de frequentie gevonden wordt uit de formule:

$$\nu_{II} = \nu_I - \nu_0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (16)$$

RUBENS en HETTNER, die het systeem ν_I verklaren met de theorie van BJERRUM, schrijven de lijnen ν_{II} toe aan de emissie of absorbtie van de roteerende molekulen zelve[2]). De interpretatie van deze lijnen op grond van bovenstaande formules is moeilijker en veel minder algemeen. Ze kunnen slechts dan optreden, wanneer men overgangen $n_1'\, n_2'\, n_3' \rightarrow n_1''\, n_2''\, n_3''$ kan aangeven, waarbij α_0 *niet* verandert, α_1 daarentegen *wel*, en dan met hetzelfde bedrag als in de formule (13)[3]). In het algemeen zal dus niet bij ieder stel lijnen ν_0, ν_I een systeem ν_{II} te vinden zijn. Zie verder het in § 5 gegeven voorbeeld.[4])

§ 5. *Voorbeeld.*

Ter illustratie van het bovenstaande zal een systeem beschouwd worden, waar de potentieele energie van het elektron in het veld van het molekuul gegeven is door de formule:

$$V = -\frac{Ee}{r} + \frac{a}{r^2} + \frac{b + c\cos(\varphi_1 - \varphi_2)}{r^2 \sin^2 \vartheta} \quad . \; . \; . \; . \; (17)$$

(De vorm van V is zoo gekozen opdat de bewegingsvergelijkingen gemakkelijk te integreeren zijn met behulp van de methode der separatie der variabelen (c.f. P. STÄCKEL C. R. **116**, p. 485, 1893; **121**, p. 489, 1895)).

---

1) H. RUBENS en G. HETTNER, l. c.

2) Zie in verband hiermee: M. PLANCK, Ann. d. Phys. **52**, p. 491, 1917.

3) Steeds moeten overgangen $n_1'n_2'n_3' \rightarrow n_1''n_2''n_3''$ mogelijk zijn waarbij alleen het teeken van het gemiddelde moment van hoeveelheid van beweging van het elektron en dus het teeken van α_1 omslaat; hierbij blijft natuurlijk α_0 dezelfde waarde behouden. Zie § 5.

4) Het verdient opmerking dat ook formule (15) een systeem equidistante lijnen in het ultrarood kan opleveren, zoo men $n'_4 = -n''_4$ neemt (omslaan van de rotatie richting van het molekuul, terwijl de bewegingsrichting van het elektron niet verandert). De onderlinge afstand dezer lijnen bedraagt: $\alpha_1/I\pi$.

Berekent men de mogelijke bewegingen van het elektron, dan vindt men voor de totale energie, uitgedrukt in de quantengetallen (wanneer men ter vereenvoudiging de ontwikkeling afbreekt tot op termen van de 1e orde in a, b, c):

$$a = -\frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{8\pi^2 m.a}{n_1^2.n_2.h^2} - \frac{8\pi^2 m.b}{n_1^3.|n_3|.h^2}\right) + \frac{(n_3 - n_4)^2.h^2}{8\pi^2 I} =$$

$$= \alpha_0 - \frac{n_3.n_4.h^2}{4\pi^2 I} + \frac{n_4^2.h^2}{8\pi^2 I} \quad (18)$$

De gemiddelde waarde Ψ_{10} van het moment van hoeveelheid van beweging van het elektron is gelijk aan: $\Psi_{10} = n_3 \frac{h}{2\pi} + \ldots$.

n_3 kan positief of negatief zijn; dit hangt af van de richting der beweging van het elektron.

In den hoofdterm α_0 van α komt natuurlijk slechts de absolute waarde $|n_3|$ voor.

Uit de formule voor de energie kan men evenals boven gedaan is de spektraallijnen afleiden. Van bizonder interesse zijn nu de beide volgende groepen van lijnen (die korrespondeeren met de in § 4 onder **B** en **E** genoemde):

a). Zij: $n_3' = -n_3'' = -n_3$; $n_4' = n_4'' = n_4$; n_1' en n_2' springen op willekeurige andere waarden over. Dan zijn de uitgezonden frequenties:

$$\nu_I = \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{h^3}\left(\frac{1}{n_1''^2} - \frac{1}{n_1'^2} + \ldots enz.\right) + \frac{2n_3 n_4 h}{4\pi^2 I} = \nu_0 + \frac{2n_3 n_4 h}{4\pi^2 I} \quad (I)$$

Bij vastgehouden n_3 krijgt men voor verschillende positieve en negatieve waarden van n_4 equidistante lijnen die gegroepeerd zijn om de lijn ν_0; de afstand van twee opeenvolgende lijnen bedraagt:

$$\Delta\nu = \frac{2n_3.h}{4\pi^2 I}.$$

b). Zij: $n_3' = -n_3'' = -n_3$; $n_4' = n_4'' = n_4$, evenals boven; echter: $n_1' = n_1''$, $n_2' = n_2''$. Dan is:

$$\alpha_0 (n_1' n_2' n_3') = \alpha_0 (n_1'' n_2'' n_3'').$$

en dus wordt de uitgezonden frequentie:

$$\nu_{II} = +\frac{2n_3 n_4.h}{4\pi^2 I} = \nu_I - \nu_0 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (II)$$

De bouw van deze beide systemen vertoont groote analogie met de struktuur, waargenomen in de absorbtiebanden van waterdamp; (I) komt overeen met den band bij $\lambda = 6,26\mu$; (II) met de lijnen in het ultraroode gebied van groote golflengte.

Het dient echter niet vergeten te worden dat dit voorbeeld slechts willekeurig gekozen is, zoodat ook aan de grootte van $\Delta\nu$ weinig waarde gehecht moet worden.

Samenvatting.

Getracht wordt aan te toonen dat men voor roteerende systemen uit de onderstellingen der quantentheorie spektraalformules kan afleiden, waarmee de bouw verklaard zou kunnen worden van de absorbtie-banden, bij sommige gassen in het ultrarood waargenomen. Tevens wordt een formule gevonden welke zou kunnen dienen ter verklaring van de struktuur der bandenspektra, en welke een uitbreiding is van een reeds door SCHWARZSCHILD afgeleide formule.

Ter vereenvoudiging is hierbij aangenomen dat het systeem om een vaste as roteert; de vraag rijst derhalve: hoe worden deze formules bij een meer algemeene behandeling, waarin deze beperking niet wordt ingevoerd (waar dus rekening gehouden wordt met de precessiebeweging van het molekuul)?

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 151*c* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: H. KAMERLINGH ONNES, C. A. CROMMELIN en P. G. CATH. *„Isothermen van tweeatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XIX. Eene voorloopige bepaling van het kritische punt van waterstof".*

(Aangeboden in de Zitting van 30 Juni 1916).

§ 1. *Inleiding. Toestellen en methode.*

De tot nog toe door verschillende waarnemers bij het bepalen van de kritische gegevens voor waterstof verkregen uitkomsten loopen zeer uiteen. DEWAR [1]) vond $T_k = 29°$ K., 30° K. en 32° K., $p_k = 15$ atm., OLZEWSKI[2]) het laatst $T_k = 32°.3$ K. en $p_k = 13$ atm., BULLE $T_k = 31°.4$ K. $p_k = 11$ atm. [3]). Uit het volgende zal blijken, dat zij alle zeer belangrijk afwijken van die, welke wij meenen voor de juiste te mogen houden ($T_k = 33°.2$ K., $p_k = 12.8$ atm.). Dit is bij de moeilijkheid van het vraagstuk niet te verwonderen.

Wij onzerzijds hadden het nauwkeurig onderzoek omtrent den kritischen toestand van waterstof, dat wij ons reeds lang voorstelden te ondernemen, maar het herhaaldelijk moeten uitstellen omdat wij daarbij steeds stuitten op de moeilijkheid temperaturen als die, bij welke de proeven verricht moesten worden, in voldoende mate standvastig te houden. Zoodra deze moeilijkheid met den waterstofdampcryostaat [4]) overwonnen was konden wij ons beijveren van dezen vooruitgang partij te trekken om behalve tot een eerste bepaling van de kritische temperatuur van neon [5]), ook tot een meer nauwkeurige vaststelling van de kritische gegevens voor waterstof te geraken.

Voor beide stoffen dienden in hoofdzaak dezelfde toestellen. Wij kunnen dus wat deze betreft op de zooeven aangehaalde Mededee-

---

1) J. DEWAR. Inaug. Adress Brit. Ass. Adv. Sc Belfast 1902.

2) K. OLSZEWSKI, Ann. d. Phys. (4) 17 (1905) pg. 986, Ann. de chimie et de phys. 8 (1906) pg. 193.

3) F BULLE, Phys. Zeitschr. 14 (1913) pg. 860.

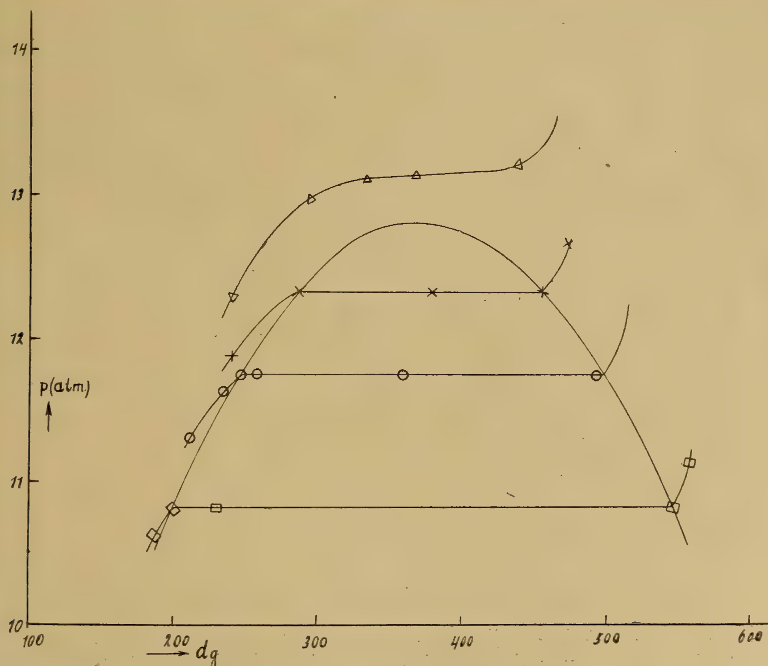
De bepaling van BULLE wijkt vrij wat meer van de onze af dan de veel vroegere van OLSZEWSKI.

4) H. KAMERLINGH ONNES, Zittingversl. Febr. 1917. Comm. N°. 151a

5) H. KAMERLINGH ONNES, C. A. CROMMELIN en P. G CATH, Zittingversl. Febr. 1917. Comm. N°. 151*b*.

ling over neon verwijzen. Alleen de drukmetingen geschiedden op andere wijze. Daar de gesloten manometer M_{60}, die bij neon gebruikt was, eerst bij 20 atm. begint aan te wijzen en de kritische druk van waterstof kleiner is, gebruikten wij den open standaardmanometer van het laboratorium [1]).

De waterstof, door distillatie gezuiverd, was vrij van elk bijmengsel, de heterogene isothermen in het druk-dichtheidsdiagram loopen (zie fig. 1) evenwijdig aan de dichtheidsas. Toch beschouwen wij onze resultaten slechts als voorloopige. In de eerste plaats omdat eerst bij een grooter aantal waarnemingen (verg. fig. 1) dan wij verricht hebben kleine onregelmatigheden, gelijk die, welke onze waarnemingen nog vertoonen, kunnen worden uitgewischt en het isothermennet met voldoende zekerheid kan worden getrokken om met behulp daarvan waarden van zoo fundamenteelen aard als de kritische gegevens voor waterstof op bevredigende wijze vast te stellen. Maar vooral ook omdat wij meenen, dat het voor beslissende bepalingen noodig is de kritische verschijnselen met het oog te volgen, hetgeen wij ditmaal evenmin als bij het neon hebben kunnen doen, doch waartoe wij eerlang in de gelegenheid hopen te komen [2]).



[1]) H. KAMERLINGH ONNES, Zittingsversl. Oct. 1898. Comm. N⁰. 44.

[2]) Vergelijk, behalve de reeds aangehaalde verhandeling over den waterstofdampcryostaat (N⁰. 151*a*), in 't bijzonder H. KAMERLINGH ONNES, Zittingsversl. Juni 1915, Comm. N⁰. 147c, waar een cryostaat met onder overdruk kokend neon o.a. voor dit doel ter sprake is gekomen.

Wat de wijze van afleiding van de kritische gegevens uit de waarnemingen betreft hebben wij in onze Mededeeling over den kritischen toestand van neon verwezen naar de Mededeeling over de waterstof, welke ons thans bezighoudt. Wij kunnen onze handelwijze hier nl. door een geschikte teekening toelichten [1]).

Deze figuur geeft in hoofdzaak het druk-dichtheidsdiagram, dat tijdens de waarnemingen werd ontworpen ten einde telkens over een grafisch overzicht van hetgeen reeds vastgesteld was te beschikken en op grond daarvan de omstandigheden te kiezen onder welke de volgende waarneming moest worden verricht.

Als abscis is bij het voorstellen van elke waarneming genomen de hoeveelheid gas [2]), die dan aanwezig was in het deel van den dampspanningstoestel, dat zich op de temperatuur der proefneming bevond [3]).

De bepalingen, die op een zelfde isotherme betrekking hebben, zijn onderscheidenlijk door hetzelfde der teekens □, O, × en △ aangegeven. Aan de bepaling van de begin- en eindpunten der condensatie waren proefbepalingen in de nabijheid van de in teekening gebrachte waarnemingen voorafgegaan. Dat de heterogene deelen der isotherme volkomen evenwijdig aan de abscissenas loopen bewijst, dat eenerzijds de waterstof volkomen zuiver was, anderzijds de temperatuur tot op 0,01 graad standvastig kon worden gehouden [4]). Door de punten, die het begin en het einde van de condensatie aangeven,

---

[1]) De overeenkomstige figuur voor neon ondergaat tengevolge van bijmengselen eene vervorming, die eene uitgebreide discussie noodig zou maken.

[2]) De hoeveelheid is opgegeven in c M^3 gas gemeten in normalen toestand.

[3]) Het volume van dit deel is nagenoeg 1,01 c.M^3. De toestel, een eenvoudige dampspanningstoestel, was evenmin ingericht op het nauwkeurig bepalen van dit volume als van de hoeveelheid, die in dit volume werd opgenomen. Dientengevolge is de onzekerheid omtrent de juiste waarde van het volume, hetwelk de proeftemperatuur heeft, alsook omtrent de temperatuur. die sommige deelen van niet te verwaarloozen volume van den verderen toestel hebben, te groot om de dichtheidsbepalingen anders dan binnen de grens van eenige procenten te kunnen waarborgen.

Door de onzekerheid van de correctie voor het „schadelijk volume" kan de figuur op systematische wijze van het werkelijke drukdichtheidsdiagram tot een zelfde bedrag afwijken, de koorden van de grenskromme, de heterogene isothermstukken zullen bij onveranderde lengte om de juiste figuur te verkrijgen elk voor een bedrag, ongeveer evenredig met den druk verschoven moeten worden; de onzekerheid omtrent het deel van het volume, hetwelk zich op de proeftemperatuur bevindt, maakt dat de waarde van de eenheid van dichtheid, die bij het uitzetten van de dichtheid op de abscissenas in fig. 1 is aangenomen, alleen benaderd bekend is.

[4]) Ook moet de temperatuur door de proefruimte wel zeer gelijkmatig verdeeld zijn om dit mogelijk te maken. Wij betuigen ook hier weder gaarne onzen dank aan den Heer J M. BURGERS, phil. cand., voor zijne zorgvuldige hulp bij het regelen der temperaturen.

bleek het mogelijk eene gewone parabool te leggen. De druk, die met den top van de parabool overeenkomt, werd als kritische druk genomen. Uit de dampspanningsbepalingen bij de temperaturen onmiddellijk onder de kritische, werd dan de temperatuur geëxtrapoleerd, die bij den gevonden kritischen druk behoort.

Behalve de zooeven genoemde waarnemingen over isothermen met een heterogeen deel vindt men in de figuur ook eene isotherme uitgezet, die bij iets hoogere temperatuur bepaald werd en bij welke een aan de dichtheidsas evenwijdig stuk (heterogene isothermen) niet meer te vinden is. De raaklijn in het buigpunt helt op de dichtheidsas, deze isotherme behoort dus bij eene temperatuur boven de kritische. Het is duidelijk, dat men met behulp van deze figuur een bovenste en onderste grens van den kritischen druk kan vaststellen en een waarschijnlijke waarde van dezen druk kan bepalen, waaruit dan weder een bovenste en een onderste grens en een waarschijnlijke waarde voor de kritische temperatuur volgt. De zekerheid, waarmede deze laatste bepaling geschieden kan, is vrij voldoende. Voor waterstof verschillen de zooeven genoemde grenswaarden, wat de temperatuur betreft, minder dan 0,4 graad. Uit de figuur blijkt verder, dat op de beschreven wijze de temperatuur zelve wel met een zekerheid van 0,1 graad bepaald kan worden.

§ 2. *Uitkomsten.*

In de volgende tabel van dampspanningen zijn de absolute en de Celsius-temperatuur beide gecorrigeerd op de KELVIN-schaal met behulp van de correcties, die bij vorige gelegenheden gepubliceerd zijn. [1])

De druk is opgegeven in locale c.m. kwik te Leiden en in internationale atmospheren, waarbij de internationale atmospheer gelijk gesteld is aan een kwikzuil van 75.9488 c.m. te Leiden.

TABEL I. Damspanningen van waterstof.

T	θ	p_{max} (cm. Ld)	p_{max} (int. atm.)
32°.02 K.	— 241°.07 C.	822.1	10.825
32.60	— 240.49	892.5	11.752
32.93	— 240.16	935.8	12.322

Boven θ_k werd het volgende punt bepaald

[1]) H. KAMERLINGH ONNES, Zittingsversl. Dec. 1907, Comm. N°. 102*b*, en H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST, Zittingsversl. Mei 1914, Comm. N°. 141*a*.

T	θ	p (cm. Ld)	p (int. atm.)
33°.28 K.	— 239°.81 C.	998.8	13.151

Uit bovenstaande getallen volgt voor de kritische grootheden

TABEL II. Kritische grootheden van waterstof.			
T_k	θ_k	p_k (cm. Ld)	p_k (int. atm.).
33°.18 K.	— 239°.91 C.	973	12.80

De afwijking van de uitkomst van BULLE van de onze kan onzes inziens ten deele verklaard worden uit het gebruik van een weerstandsthermometer, die alleen met behulp van waterstof- en zuurstoftemperaturen geijkt is en aan den anderen kant wellicht ook door de inrichting van zijn toestellen. Bij den spoed waarmede hij moest werken had misschien bij de meting het fleschje, waarin de waterstof gecomprimeerd werd, nog niet de temperatuur van den weerstandsthermometer aangenomen.

§ 3. *Schatting van de kritische dichtheid.*

Men kan nu, met behulp van de medegedeelde waarde van de kritische temperatuur, van de reeds gepubliceerde vloeistofdichtheden [1]) en dampspanningen [2]) en ten slotte van de waarden van B [3]) een berekening maken van de kritische dichtheid van waterstof, wanneer men aanneemt, dat de diameter van CAILLETET en MATHIAS voor waterstof recht is, waartoe te meer aanleiding bestaat nu blijkens de figuur de helling van den diameter in de nabijheid van het kritisch punt niet veel kan afwijken van die bij de lagere temperaturen, bij welke de uitzetting der vloeistof is bepaald.

Gebruik makende van de dampspanningen en de waarde van B berekenen wij daartoe uit de formule [4]) $d_A = \frac{p}{A_A}\left\{1 - \frac{B_A}{A_A^2}p\right\}$ de dampdichtheden bij dezelfde temperaturen, waarbij de vloeistofdichtheden bepaald zijn. Voor A_{A_0} nemen wij de waarde 0,99939.

[1]) H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN, Zittingsversl. Juni 1913, Comm. N⁰. 137a.

[2]) H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM, Zittingsversl. Sept. 1913, Comm. N⁰. 137d.

[3]) H. KAMERLINGH ONNES en W. J. DE HAAS, Zittingsversl. Mei 1912, Comm. N⁰. 127c. De vereffening der B-waarden geschiedde als in deze mededeeling.

[4]) B_A werd gevonden door graphische interpolatie, C_A komt niet in aanmerking.

Wij verkrijgen zoo de ordinaten van den diameter en met behulp van deze de vergelijking van den diameter. In de volgende tabel beteekenen $\varrho_{\Gamma vap}$ en $\varrho_{\Gamma liq}$ resp. de dichtheden van den verzadigden damp en van de vloeistof in gr. per c.M^3 en y de ordinaat van den diameter. De beide punten, waardoor de diameter gelegd is, zijn van een sterretje voorzien.

TABEL III. Damp- en vloeistofdichtheden van waterstof.

θ.	$\varrho_{\Gamma liq.}$	$\varrho_{\Gamma vap.}$	y (W).	y (R).	W R
— 252.68	0.07081	0.00135	0.03608	0.03604	+ 0.00004
— 253.24	7137	116	3627	3626	+ 1
* — 253.76	7192	101	3647	3647	0
— 255.19	7344	0.00064	3704	3704	0
— 255.99	7421	49	3736	3735	+ 1
* — 256.75	7494	38	3766	3766	0
— 257.23	7538	31	3784	3785	— 1
— 258.27	7631	20	3826	3826	0

De vergelijking van den diameter wordt:

$$y = - 0.06453 - 0.000398\,\theta.$$

of in den meer gewonen vorm:

$$y = + 0{,}04416 - 0{,}000398\,T.$$

Substitueert men nu in deze formule onze kritische temperatuur, n.l. $\theta = -239°.91$ C., dan vindt men voor de kritische dichtheid

$$\varrho_{\Gamma k} = 0.0310.$$

Dewar [1]) heeft in 1904 een schatting gepubliceerd, n.l. 0.033, berekend met behulp van een paar door hem bepaalde vloeistofdichtheden. [2]).

1) J. Dewar, Proc. R. S. 73 (1904) pg. 251.

2) Maakt men gebruik van de in fig. 1 af te lezen hoeveelheden d_q in het fleschje, van het gewicht van 1 c.M^3 normaal gemeten waterstof en van het in noot 3 opgegeven volume van het fleschje zoo geeft de figuur $\varrho_{\Gamma \varkappa} = 0{,}033$. Is de diameter werkelijk rechtlijnig en $\varrho_{\Gamma \varkappa}$ dus $= 0{,}031$ als in den tekst gegeven, dan zou de vergelijking van ϱ' uit de figuur en ϱ uit den diameter het middel leveren om fig. 1 voor de systematische afwijking (zie noot) van het werkelijke drukdichtheidsdiagram te corrigeeren De richting van dien diameter in de nabijheid van het kritische punt valt in de verbeterde figuur dan nog binnen de grenzen der nauwkeurigheid samen met die, welke volgens bovenstaande tabel voor lagere temperaturen geldt.

Voor de bibliotheek worden ten geschenke aangeboden:

1. door den Heer H. HAGA een exemplaar van de dissertatie van den Heer P. TERPSTRA: „*Over het* PELTIER-*effect in de thermoketens koper-kwik en kwik-nikkel.*"

2. door den Heer F. A. F. C. WENT een exemplaar van de dissertatie van den Heer U. P. VAN AMEIJDEN: „*Geotropie en phototropie bij afwezigheid van vrije zuurstof*".

De vergadering wordt gesloten.

(12 September 1917.)

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING VAN ZATERDAG 30 JUNI 1917.

DEEL XXVI.

N°. 2.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.

Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Een missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 29 Mei jl. met bericht dat door H. M. de Koningin bekrachtigd is de benoeming van den Heer H. E. J. G. du Bois tot gewoon lid der wis- en natuurkundige Afdeeling van de Akademie.

Aangenomen voor kennisgeving.

2°. Een schrijven van den Heer H. E. J. G. du Bois, waarin hij dank zegt voor zijne benoeming tot gewoon lid der wis- en natuurkundige Afdeeling van de Akademie en die benoeming verklaart aan te nemen.

De Voorzitter heet den Heer du Bois, die tijdens zijn vestiging

in het buitenland behoorde tot de buitenlandsche leden der Akademie, welkom, nu hij, zijn woonplaats weer naar Nederland verlegd hebbend, gekozen is tot gewoon lid en als zoodanig voor 't eerst een vergadering bijwoont. Ook de Heer G. GRIJNS, correspondent der Afdeeling, die uit Ned. Oost-Indië in het vaderland is weergekeerd en thans ter vergadering aanwezig is, wordt door den Voorzitter verwelkomd.

3°. Een schrijven van den Heer J. D. VAN DER WAALS, waarin hij, namens en op verzoek van den Heer ALBERT P. MATHEWS, hoogleeraar der Universiteit te Chicago, ter uitgave in de Werken der Akademie aanbiedt het manuscript van diens verhandeling: „*The true value of a of* VAN DER WAALS' *equation and the nature of cohesion*".

De Voorzitter stelt voor het manuscript ter beoordeeling te geven aan de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en J. P. KUENEN, met verzoek in de September-vergadering hun rapport uit te brengen.

Aan deze Heeren, niet ter vergadering aanwezig, zal hiervan kennis gegeven worden.

Palaeontologie. — De Heer J. F. VAN BEMMELEN brengt, mede namens den Heer K. MARTIN, het volgende rapport uit over eene verhandeling van den Heer FERNAND MEUNIER te Antwerpen, getiteld: „*Sur quelques insectes des lignites de l'Aquitanien de Rott, Sept Montagnes* (*Prusse rhénane*)."

De verhandeling van den Heer MEUNIER sluit zich aan bij vroegere publicaties van dezen specialist op 't gebied van fossiele insecten, en bevat de nauwkeurige beschrijving van een 13-tal soorten, waarvan 7 nieuw zijn. De fossielen zijn alle gephotographeerd en een aantal détails in teekening weergegeven.

Waar de Akademie een vorige verhandeling van dezen auteur in hare werken heeft opgenomen, is er zeker alle reden ook aan de thans aangebodene daarin een plaats te gunnen.

Het zou wellicht wenschelijk zijn over een paar kleine correcties in de redactie van den tekst met den auteur in overleg te treden.

(get.) K. MARTIN.
„ J. F. VAN BEMMELEN.

De vergadering besluit hare goedkeuring te hechten aan de conclusie van het rapport; den Heer MEUNIER zal van dit besluit bericht gezonden worden.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN doet, mede namens den Heer A. L. TH. MOESVELD, eene mededeeling over: *„De Invloed van Druk op de Oplosbaarheid van Stoffen".*

1. Dat de oplosbaarheid van stoffen eene funktie is van den druk, hebben de qualitatieve onderzoekingen van FAVRE[1]), MOELLER[2]), SORBY[3]), BRAUN[4]) en die van v. STACKELBERG[5]) bewezen. Terwijl de eerste proeven op dit gebied reeds uit het jaar 1860 dateeren, is de quantitatieve behandeling van het vraagstuk eerst mogelijk geworden, sinds door ERNST COHEN en SINNIGE[6]) alsmede door ERNST COHEN, KATSUJI INOUYI en EUWEN[7]) methoden zijn beschreven, die in staat stellen de oplosbaarheid van een stof bij hoogen druk (en gegeven temperatuur) met dezelfde nauwkeurigheid (0.03 °/₀) te bepalen als bij 1 atmosfeer.

Enkele maanden geleden is daaraan een nieuwe methode toegevoegd door SILL[8]), die dezelfde nauwkeurigheid bereikt.

Het is thans mogelijk geworden de juistheid der theorie, die door GULDBERG[9]) reeds in het jaar 1870 is gegeven, te toetsen, waarbij er op worde gewezen, dat BRAUN,[10]) J. J. THOMSON,[11]) PLANCK[12]) en VAN LAAR[13]) later tot hetzelfde resultaat zijn gekomen.

De te wachten verschijnsels kunnen worden beschreven door de vergelijking

$$\left(\frac{dlC}{d\pi}\right)_T = \frac{\Delta V}{RT(1-C)\left(\frac{dlp}{dC}\right)_T} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

---

1) C. R. **51**, 827, 1027 (1862).

2) Pogg. Ann. **117**, 386 (1862).

3) Proc. Roy. Soc. London **12**, 538 (1863); Phil. Magaz (4) **27**, 145 (1864).

4) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 258 (1887); Wied. Ann. **30**, 250 (1887).

5) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 337 (1896).

6) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 432 (1909); **69**, 102 (1909).

7) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 25 (1910).

8) Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 2632 (1916).

9) Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet: Christiania, aar 1870. pag. 35. Zie ook OSTWALD's Klassiker der exakten Wissenschaften **139**, pag. 62.

10) Wied. Ann. **30**, 250 (1887); Zeitschrift f. physik. Chemie **1**, 259 (1887).

11) Applications of dynamics to physics and chemistry, London, MACMILLAN en Co. 1888, p. 247.

12) Thermodynamik, 3e Aufl. Leipzig 1911 pag. 235.

13) Zeitschrift f. physik. Chemie **15**, 466 (1895); **18**, 345 (1895).

Hierin is C de oplosbaarheid der onderzochte stof in het gebruikte oplosmiddel bij de temperatuur T, p de dampdruk der bij T^0 verzadigde oplossing, π de uitwendige druk, die op de oplossing wordt uitgeoefend, R de gaskonstante en ΔV de volumeverandering, die intreedt, wanneer in een onbegrensde hoeveelheid der bij T^0 verzadigde oplossing een mol stof in oplossing treedt.

Geldt voor de onderzochte oplossing de wet van Raoult, dan is:

$$\left(\frac{dlp}{dC}\right)_T = - \frac{1}{1-C},$$

en verg. (1) gaat dan over in:

$$\left(\frac{dlC}{d\pi}\right)_T = - \frac{\Delta V}{RT}$$

2. In de gevallen, waarin tot dusverre de invloed van den druk op de oplosbaarheid is bestudeerd, heeft men steeds *water* als oplosmiddel gekozen. Wij zullen later zien, dat de algemeene gevolgtrekkingen, die men uit de resultaten dier proeven heeft getrokken, o.a. dat die invloed steeds *zeer* gering is, in hare algemeenheid niet kunnen worden gehandhaafd. Wij zullen dan ook gevallen leeren kennen, waarin die invloed zelfs bij matig hooge drukkingen groot is. De konklusies, die men met het oog op geologische problemen tot dusverre heeft getrokken, zullen dan ook moeten worden herzien.

3. Dieper inzicht in de verandering, die uitwendige druk op de oplosbaarheid uitoefent, kan worden verkregen, wanneer men zich ΔV voorstelt als opgebouwd uit twee termen. De eene heeft betrekking op de volume-verandering, die intreedt, wanneer de vaste stof bij de temperatuur T (gelegen *beneden* het smeltpunt dier stof), bij welke men werkt, in onderkoelde vloeistof overgaat, terwijl de tweede term betrekking heeft op de differentieele volume-verandering, die optreedt, wanneer die onderkoelde vloeistof zich bij T° met het oplosmiddel tot verzadigde oplossing van die temperatuur mengt.

Nu gaat het smeltproces bijna steeds met volume-*toeneming* gepaard, en deze is meestal vrij aanzienlijk, terwijl de uitzetting of kontraktie, die de menging van vloeistoffen begeleidt, gewoonlijk zeer gering is en in verband daarmede ook de daaruit afgeleide differentieele volume-verandering bij dit proces.

In de tot dusverre experimenteel onderzochte gevallen, waarin bijna zonder uitzondering zouten in *water* werden opgelost, is nu gebleken, dat de som der genoemde termen, afgeleid uit de oplosbaarheidsverandering met den druk, gering is.

In die gevallen hebben dus de beide termen waarschijnlijk elk voor zich geringe waarde en de eveneens geringe waarde van de

som (ΔV) kan niet worden toegeschreven aan gedeeltelijke kompensatie van twee groote effekten. Dit zou trouwens slechts mogelijk zijn in het geval, dat er mengkontraktie plaats vond, daar bij mengdilatatie beide (positieve) termen een grootere waarde dan een van beiden zouden moeten geven.

Bij de beoordeeling der volume-verandering tengevolge van het smelten moet er aan worden gedacht, dat die verandering behoort te worden herleid tot de temperatuur der proef. Dit verklaart dan ook, dat bij stoffen met hoog smeltpunt (anorganische zouten, metalen) de volume-verandering ten gevolge van smelten (herleid tot de temperatuur der proef!) in verband met het feit, dat de uitzettingskoëfficiënt der vloeibare phase grooter is dan die der vaste, een veel geringere is, dan bij laag smeltende stoffen (organische verbindingen).

Bij de laatstgenoemde stoffen mag dan ook bij gewone temperatuur *a priori* een veel grooter invloed van den druk op de oplosbaarheid worden verwacht, dan bij de tot dusverre onderzochte (anorg. zouten).

4. Terwijl wij later de bijzonderheden der te verwachten verschijnsels uitvoeriger zullen bespreken, worde er hier slechts op gewezen, dat voor de oplossingen van organische stoffen, die zich „normaal" gedragen, beter aansluiting aan de uitdrukking

$$\left(\frac{dlC}{d\pi}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}.$$

mag worden verwacht.

In het door ons bestudeerde geval, waarin oplossingen van *m*-dinitrobenzol in aethylacetaat werden onderzocht, is nu inderdaad gebleken, dat de invloed van den druk een zeer belangrijke kan zijn. Terwijl later in een uitvoerige verhandeling alle bijzonderheden van het onderzoek zullen worden gegeven, deelen wij hier slechts in het kort de hoofdpunten mede.

Experimenteel Onderzoek.

5. Zoowel de vaste stof, *m*-dinitrobenzol, als het oplosmiddel, aethylacetaat, werden met groote zorg bereid, zoodat ze aan hooge eischen van zuiverheid voldeden.

De nauwkeurigheid der oplosbaarheidsbepalingen bij 1 atm. zoowel als bij hoogen druk is op 0,03 $^0/_0$ te stellen, gelijk uit veelvuldig herhaalde bepalingen is gebleken. In hoofdzaak werden de proeven onder hoogen druk uitgevoerd volgens de methode van SILL (zie § 1). Daar wij door den oorlogstoestand niet in het bezit konden geraken van kapillaire buis (ter overbrenging van den druk), die aan hoogere drukkingen dan 700 atm. weerstand bood, hebben wij voorloopig de metingen slechts tot 500 atm. uitgestrekt.

Prof. Siertsema te Delft, die zoo vriendelijk is geweest ons de daartoe benoodigde buis ter beschikking te stellen, brengen wij daarvoor ook op deze plaats onzen hartelijken dank.

De gebruikte thermometers waren zorgvuldig geijkt op een normaalthermometer, die door de Physikalisch Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin was gekontroleerd. De manometer werd telkens met een drukbalans geijkt.

De gebruikte gewichten waren volgens de methode, door F. Kohlrausch [1]) beschreven, onderzocht. Alle wegingen werden op het ledig herleid.

6. Tabel 1 bevat de resultaten.

Molekulair gewicht *m*-dinitrobenzol = 168.08; mol. gew. aethylacetaat = 88.08 [2]).

Alle bepalingen werden bij 30°,00 C. uitgevoerd.

TABEL 1.

Druk in atm.	Oplosbaarheid gr. vaste stof in 100 gr. oplosmiddel. Eerste bepaling.	Oplosbaarheid gr. vaste stof in 100 gr. oplosmiddel Tweede bepaling.	Gemiddeld	Molekuul-procenten
0	52.52	52.56	**52.54**	21.59
100	49.97	49.99	**49.98**	20.76
220	47.13	47.16	**47.14**	19.81
300	45.42	45.38	**45.40**	19.22
380	43.82	43.76	**43.79**	18.66
480	42.00	41.95	**41.98**	18.03

TABEL 2.

Druk in Atm. (π)	*C* (gevonden)	*C* (berekend)
0	52.54	(52.54)
100	49.98	49.97
220	47.14	47.13
300	45.40	45.40
380	43.79	43.80
480	41.98	41.97

[1]) Lehrbuch der praktischen Physik Leipzig 1910. Blz. 62.

[2]) De gebruikte atoomgewichten zijn: $C = 12.005$; $H = 1.008$; $O = 16$; $N = 14.01$.

7. Op grond van de in de tabel medegedeelde waarden kan de oplosbaarheid als funktie van den druk worden voorgesteld door de vergelijking:

$$C = 52.54 - 2.674 \times 10^{-2}\pi + 0.09825 \times 10^{-4}\pi^2.$$

In tabel 2 vindt men naast de experimenteel gevonden waarden van C die, welke met behulp dezer vergelijking zijn berekend.

8. De tabel doet zien, dat de oplosbaarheid *afneemt* met *toeneming* van den druk. De afneming is niet minder dan ± 2.5 °/₀ bij 100 atm. drukstijging; zij is veel grooter dan in de tot dusverre bekende gevallen, waar steeds water en anorg. zouten als objekten werden gebruikt.

De opvatting, dat in het algemeen „dieser Einfluss (des Druckes) ein sehr geringer ist, was ja auch von vornherein erwartet werden kann, da das Volumen und die sonstigen Eigenschaften bei festen und flüssigen Stoffen sich mit dem Drucke nur wenig ändern", [1]) kan dus niet worden gehandhaafd.

9. Dit resultaat lijkt ons van groot gewicht met het oog op geologische vraagstukken. Wanneer een gesmolten magma, onder druk verkeerend, onder andere kondities van druk komt, kunnen ook hier aanzienlijke evenwichtsverschuivingen intreden, wanneer de daarin opgeloste silikaten en andere verbindingen dicht bij haar smeltpunt zijn, zoodat ook haar smeltvolumeverandering een belangrijker rol kan gaan spelen, dan tot dusverre werd aangenomen. Hier opent zich een belangrijk veld van onderzoek, dat waarschijnlijk tot geheel andere konklusies zal leiden dan die, welke tot nu op grond van de geringe ervaring in deze richting konden worden getrokken.

Utrecht, Juni 1917. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

---

[1]) Zie ROTHMUND, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig 1907, pag. 81.

Aardkunde. — De Heer MARTIN doet een mededeeling: *„Over de miocene fauna van het West-Progogebergte op Java"*.

Eenige jaren geleden deed ik hier ter plaatse enkele mededeelingen over het gebergte, dat zich westelijk van Jogjakarta aan den rechteroever der Kali Progo verheft, en over kalksteen, die in dit „West-Progogebergte" wordt aangetroffen [1]). Voor enkele geographische en geologische bijzonderheden mag naar deze voorloopige mededeelingen en naar de meer uitvoerige voorstelling in mijn reisverhaal worden verwezen, waarin de genoemde kalksteen als oudmioceen werd gedetermineerd, hoewel een volledige bewerking der hierin voorkomende fauna nog niet had plaats gevonden [2]). Thans is dit geschied, en ik stel mij voor, hier de meest in het oog vallende resultaten van het faunistische onderzoek kort te schetsen [3]).

Vooral twee vindplaatsen van versteeningen komen in aanmerking, de Goenoeng Spolóng, in de nabijheid van Djoenggrangan, en de Kembang Sokkóh, vlak bij Bomaas, waarvan de eerstgenoemde 69, de tweede 84 verschillende soorten heeft opgeleverd, koralen en enkele echiniden uitgezonderd, waarvan de bewerking in de tegenwoordige tijdsomstandigheden onmogelijk bleek [4]). De gedetermineerde fossielen zijn in de eerste plaats mollusken, vooral gastropoden, enkele scaphopoden, een dertigtal lamellibranchiaten en een klein aantal van foraminiferen, die door L. RUTTEN zijn bewerkt.

De versteeningen van den G. Spolóng zijn in eene fijnkorrelige massa van helder doorschijnenden kalkspaat veranderd, bezitten echter desniettegenstaande slechts een zeer geringen graad van vastheid en vallen gemakkelijk uiteen, wanneer de mergel, die hun

---

1) „Enkele beschouwingen over de geologie van Java" (Verslag 27 Mei 1911) en „Verdere beschouwingen over de geologie van Java" (Verslag 30 Maart 1912).

2) Sammlungen des Geolog. Reichs-Museums in Leiden, Ser. I, Bd. 9, blz. 56—76 en 108—111.

3) De uitvoerige publicatie moet wederom in het orgaan van het Geologisch-Mineralogisch Museum te Leiden gebeuren, ten deele om den samenhang met andere verwante verhandelingen niet te verbreken en ten deele, wegens de omstandigheid, dat de speciale beschrijvingen van tal van platen vergezeld moeten gaan, die in de geschriften der Akademie moeilijk kunnen opgenomen worden.

4) Het noodige materiaal voor vergelijking en de vereischte literatuur viel wegens de verbreking der internationale samenwerking niet onder mijn bereik.

holten opvult, water opzuigt. De preparatie wordt daardoor zeer moeilijk, levert echter tenslotte een zeer bruikbaar materiaal. De versteeningen van den Kembang Sokkóh, uit klei afkomstig, zijn bewaard zooals de meeste objecten uit de miocene lagen van Java; dikwerf is hun glans nog aanwezig, en soms ziet men zelfs overblijfsels van kleuren.

De onderzochte fauna toont, dat de formatie, waarin ze wordt aangetroffen, aan het strand in ondiep water is ontstaan; want alle genera en, voor zooverre het nog levende soorten zijn, ook deze ontmoet men in tegenwoordigen tijd langs de kusten in geringe diepte. De omstandigheid, dat plaatselijk veel koralen en algemeen verspreid lithothamnien voorkomen, is hiermede in overeenstemming. Buitendien stelt de kalksteen, die aan den opbouw der bedoelde vorming het hoofdaandeel neemt, een dik, gesloten dek voor, zooals dit alléén bij echte strandvormingen mogelijk is.

Evenwel bestaan er faciesverschillen; want de klei aan de Kembang Sokkóh is in de nabijheid eener riviermonding afgezet, zooals vooral uit het zeer veelvuldige voorkomen van *Potamides* valt af te leiden. Onbeduidende lagen van bruinkool, die tusschen de klei liggen, zijn vermoedelijk van landplanten afkomstig, die in de nabijheid der monding in het rivierslijk werden begraven. Dat herinnert aan hetgeen ik vroeger over eocene sedimenten van de Kali Puru heb medegedeeld, waar in de nabijheid der bruinkool veel *Melaniden* worden aangetroffen. [1]) Aan den G. Spolóng daarentegen komen schalen van *Potamides* slechts in geringe hoeveelheid voor, bruinkool ontbreekt en de verdeeling der genera van mollusken en foraminiferen over de beide genoemde vindplaatsen is zeer verschillend. Niettegenstaande dat komt haast de helft der versteeningen van den G. Spolóng ook aan den Kembang Sokkóh voor.

De molluskenfauna toont duidelijk een indopacifischen habitus; want niet alleen behooren de heden nog levende soorten, die zich in de afzettingen van het West-Progogebergte bevinden, tot het Indische faunengebied; maar in het laatstgenoemde existeert ook een heele reeks van verwanten der onderzochte versteeningen. De woonplaats van alle verwante recente soorten samengenomen ligt buitendien haast geheel binnen de hedendaagsche indopacifische streek, en wel vooral in het gebied der eilanden tusschen Azië en Australië; hij strekt zich uit aan den eenen kant van de Chineesche kust tot

[1]) Die Fauna des Obereocäns von Nanggulan auf Java (Sammlgn. Neue Folge, II, blz. 213).

aan de Admiraliteits-eilanden en Australië, aan den anderen kant tot aan Madagaskar en Kaap de Goede Hoop.

Van de neogene fauna van Europa zijn de mollusken van het West-Progogebergte geheel verschillend; de foraminiferen daarentegen toonen een ander beeld: Van de acht zeker gedetermineerde soorten dezer diergroep, die in de hier behandelde lagen voorkomen, worden niet minder dan vier ook in Europeesche afzettingen aangetroffen, en wel in het Eoceen *Clavulina angularis d'Orb.* en *Cl. parisiensis d'Orb.*, in het Mioceen *Spiroloculina crenata Karrer,* in het Mioceen en Plioceen *Gypsina globulus Reuss.* Met deze wijde horizontale verspreiding in het Tertiair gaat eene nog wijdere verspreiding derzelfde soorten in den tegenwoordigen tijd hand in hand; want de genoemde *Spiroloculina* en *Gypsina* bewonen den Atlantischen, Indischen en Grooten Oceaan; de beide soorten van *Clavulina* komen in den Atlantischen Oceaan voor, de eerstgenoemde buitendien in den Indischen en de laatstgenoemde in den Grooten Oceaan. Van de overige nog levende soorten, die de hier besproken formatie heeft opgeleverd, komt *Orbitolites marginalis Lamk.* wederom in de drie Oceanen voor, terwijl *Polystomella craticulata F. e. M.* vanuit de Middellandsche Zee door den Indischen tot den Grooten Oceaan heen is verspreid en de onzeker gedetermineerde *Orbiculina adunca F. e. M.* vanaf den Atlantischen Oceaan oostwaarts tot aan de Philippijnen woont.

Ook de vertikale verspreiding der foraminiferen wijkt van die der mollusken af, zooals het best uit het aantal van nog levende soorten bij beide groepen blijkt: Onder 103 gedetermineerde mollusken zijn 7, onder 9 gedetermineerde foraminiferen 6—7 recente vormen voorhanden. De Rhizopodenfauna zou dus in vergelijking met de mollusken een veel jongeren indruk maken dan deze, ware het niet, dat ook het uitgestorven subgenus *Flosculinella* benevens *Lepidocyclina* en *Miogypsina* daarin werd aangetroffen.

Uit een en ander blijkt:

1. Dat de genoemde foraminiferen aan den Indopacifischen habitus der neogene Indische fauna niets veranderen, al komen ze ook buiten het Indopacifische gebied en gedeeltelijk in het europeesche tertiair voor.

2. Dat de foraminiferen, algemeen gesproken, niet op dezelfde wijze voor de ouderdomsbepaling der lagen dienst kunnen doen als de mollusken, en dat deze diergroep ook voor marinegeographische onderzoekingen minder bruikbaar is.

Wat het laatste aangaat, moge hier nog aan de buitengewoon wijde horizontale en verticale verspreiding van *Orbitolites complanata Lamk.* worden herinnerd, terwijl aan den anderen kant de hoog

ontwikkelde nummuliniden juist uitnemend geschikt zijn gebleken voor de nauwkeurige bepaling van het niveau eener laag.

Hoe is nu het verschil in verspreiding te verklaren, dat men tusschen mollusken en foraminiferen en tusschen de groepen der foraminiferen onderling opmerkt? Het komt mij voor, dat het in nauw verband staat met de opvatting der soort. De soorten toch, waarmee men in de palaeontologie rekening heeft te houden, zijn geen physiologische, maar morphologische soorten. De individuen van dergelijke soorten van mollusken en foraminiferen, die hier alleen in aanmerking komen, stemmen in een enkel anatomisch element, de schaal, overeen. Zoodanige overeenstemming kan echter bij volkomen verschil van andere elementen bestaan. *Marginella glabella L.* en *Pseudomarginella v. Maltzan* van het eiland Gorée leveren hiervoor een uitmuntend voorbeeld; want hier worden volstrekt niet te onderscheiden schalen van gastropoden door geheel van elkaar afwijkende dieren bewoont. Laag ontwikkelde vormen van foraminiferen zijn echter veel moeilijker te onderscheiden dan schalen van mollusken, zoodat niet alleen de „soorten", maar zelfs de geslachten veelvuldig door overgangen met elkaar zijn verbonden. Daarom valt het niet moeilijk in te zien, dat zoodanige morphologische soorten een groote horizontale en verticale verspreiding kunnen hebben, terwijl dit bij de zeer gecompliceerd gebouwde groep der nummuliniden geenszins het geval is. De beweerde langlevigheid van zoovele foraminiferen berust waarschijnlijk enkel en alleen op ons onvermogen, om de soorten op grond van hun eenvoudige schalen te onderscheiden.

Hoe dit ook moge wezen, zoo is toch het geheele karakter der tertiaire fauna van het West-Progogebergte volkomen in overeenstemming met de vroeger door mij ontwikkelde theorie, waarnaar de Javaansche Zee sedert het jongere eoceen van de Tethys was gescheiden.

Voor de ouderdomsbepaling der lagen komt in de eerste plaats in aanmerking, dat van 103 soorten van mollusken, die gedetermineerd zijn, niet meer dan 7 nog heden leven, d. i. 6,8 °/₀. Daarbij komt, dat voor de als nieuw beschreven soorten betrekkelijk weinig verwante vormen in de recente fauna waren aan te wijzen. In de oudste neogene afzettingen, die tot nu toe van Java bekend zijn geworden, de oudmiocene Rembanglagen, vindt men rijkelijk 13 °/₀ recente soorten; de vormingen van het West-Progogebergte kunnen dus niet jonger wezen dan deze. Nu rijst de vraag of ze misschien zelf tot het Oligoceen moeten gerekend worden.

Onderzoekt men de verwantschap, die de fauna van het West-Progogebergte met oudere en jongere tertiaire faunen van den Indi-

schen Archipel vertoont, dan blijkt, dat 24—25 soorten der hier behandelde lagen in de neogene afzettingen van Nederlandsch-Indië worden aangetroffen, geen enkele daarentegen in het boveneoceen van Nanggulan. Er bestaan verder relaties tot de Gaj-groep van Sind (Burdigalien). Uit een en ander blijkt, dat de West-Progolagen aan de basis van het Neogeen moeten geplaatst worden en niet tot het Oligoceen kunnen behooren; ze zijn dus van oudmioceenen ouderdom.

De foraminiferen kunnen om bovengenoemde redenen niet voor eene percent-berekening van nog levende vormen dienen; het ontbreekt in deze richting voor den Indischen Archipel ook aan ieder materiaal voor vergelijking. Maar onder deze diergroep komt in de fauna van het West-Progogebergte de oudmioceene *Miogypsina thecideaeformis Rutten* voor, die bij Balik Papan in Oost-Borneo in gezelschap van *Alveolinella bontangensis Rutten* en *Lepidocyclina flexuosa Rutten* wordt aangetroffen, [1]) en met deze beide laatstgenoemde soorten zijn *Alveolinella globulosa Rutten* en *Lepidocyclina spec.* uit de hier behandelde lagen nauw verwant. Zoodoende staat hetgeen wij omtrent de foraminiferen weten in overeenstemming met de conclusie zooeven uit de molluskenfauna getrokken.

Het onderzoek der foraminiferen heeft buitendien bevestigd, dat een globigerinensediment voorkomende aan de beek Tegalsari, in de nabijheid van Nanggoelan, aequivalent is met de oudmiocene afzettingen van het West-Progogebergte. Deze gelijkwaardigheid was vroeger uit algemeen geologische beschouwingen afgeleid.

De nadere vaststelling van den ouderdom der West-Progolagen (binnen het oudmioceene tijdvak) ten opzichte der zooeven aangehaalde Rembanglagen stuit op groote moeilijkheden. Want de foraminiferen van Rembang, die door Douvillé zijn onderzocht [2]), behooren naar alle waarschijnlijkheid tot het middelste Aquitanien, terwijl die van het West-Progogebergte volgens onze tegenwoordige kennis op een hooger niveau, Boven-Aquitanien of zelfs Burdigalien, wijzen. Daartegenover staat, dat de Rembanglagen, zooals boven gezegd, een hooger percentgehalte van nog levende mollusken aanwijzen en dus op grond hiervan voor jonger dan de West-Progolagen moeten gehouden worden.

De moeilijkheid schuilt vooral daarin, dat in de laatstgenoemde lagen ook *Miogypsina* voorkomt; maar ik acht het mogelijk, dat

---

[1]) L. Rutten, Studien über Foraminiferen aus Ost-Asien. (Sammlgn. I. Bd. 9, blz. 287).

[2]) Les foram. d. couches de Rembang (Sammlgn. I, Bd. 10, blz. 19).

dit geslacht nog in oudere afzettingen, dan tot nu toe werd aangenomen, wordt gevonden. Want bij de groepeering der gesteenten op grond der foraminiferen is nog nauwelijks op de verschillende facies en vooral weinig op de diepte, waarin ze zijn ontstaan, gelet. De omstandigheid, dat volgens de nieuwere onderzoekingen van Douvillé[1]) in het Amerikaansche oligoceen *Orthophragmina* en *Lepidocyclina* gelijktijdig voorkomen, terwijl men dit nog voor korten tijd als onmogelijk beschouwde, is wel geschikt om aan te toonen, dat men bij de indeeling der lagen uitsluitend op grond der foraminiferen groote voorzichtigheid moet betrachten.

De genoemde tegenstrijdigheid laat zich intusschen voorshands niet oplossen, en men moet er zich toe beperken, de hier behandelde lagen van het West-Progogebergte algemeen als oudmioceen te benamen, zonder de verhouding tot de eveneens oudmioceene Rembanglagen te hebben opgehelderd.

---

[1]) Les Orbitoïdes de l'île de la Trinité (Compt. rend. d. séanc. de l'Acad. d. Science t. 161, blz. 87. —1915).

Aardkunde. — De Heer MARTIN doet een mededeeling: *„Over zoogenaamd oligocene versteeningen van Celebes".*

Door G. F. DOLLFUS is een aantal versteeningen beschreven,[1]) die aan hem door E. C. ABENDANON voor onderzoek waren gegeven. Onder de gevolgtrekkingen, die de schrijver uit de fossielen heeft afgeleid, komt als de voornaamste voor: „Nous nous croyons donc fondé à reconnaître *avec certitude pour la première fois,* la présence de l'Oligocène dans l'Insulinde". De versteeningen, waarop dit oordeel is gebaseerd, zijn voor het grootste gedeelte afkomstig uit het alluvium in de omgeving van Enrekang aan den benedenloop van de rivier Saädang op Celebes, terwijl een drietal in kalksteen is gevonden, die aan de vorming van eenen hoogterug oostelijk van de Saädang en zuidoostelijk van Enrekang deelneemt. De laatstgenoemde zijn nog weer van twee verschillende vindplaatsen afkomstig, van den Boentoe Képé en den B. Leworong.[2]) Dat al deze versteeningen uit dezelfde laag afkomstig zouden zijn, laat zich uit den aard der zaak niet bewijzen, te minder omdat ze niet door deskundigen zijn bijeengebracht. Het moge intusschen voorloopig met DOLLFUS worden aangenomen, dat dit inderdaad het geval ware.

Het voornaamste fossiel, dat voor de ouderdomsbepaling in aanmerking kwam, is door DOLLFUS *Tympanotomus* (*Vicarya*) *Verneuili d'Arch. var.* genoemd,[3]) want de schrijver zegt: *„La découverte du genre Vicarya à l'île Célèbes est tout à fait intéressante et confirme l'extension de cet horizon entre Java et les Philippines".* Deze versteening is echter in 't geheel geen *Vicarya,* zooals uit het volgende blijkt.

Van het geslacht *Vicarya d'Archiac* zijn oorspronkelijk drie soorten gepubliceerd, *V. Verneuili d'Arch.*[4]), *V. fusiformis Hislop*[5]) en

[1]) Paléontologie du voyage à l'île Célèbes de M. E. C. ABENDANON, Leiden 1915.

[2]) Voor de vindplaatsen zie: E. C. ABENDANON, Geologische en geographische doorkruisingen van Midden-Celebes, Deel I, Leiden 1915, blz. 423—425; verder Atlas bl. VII. 1916.

[3]) blz. 30, plaat I, fig. 807.

[4]) D'ARCHIAC ET JULES HAIME, Descript. d. anim. foss. de l'Inde, blz. 298, Paris 1853.

[5]) Quart. Journ. Geol. Soc. Vol. XVI, blz. 177, pl. 8, fig. 36*a*—36*c* (1859).

V. callosa Jenkins[1]). Later is gebleken, dat *V. fusiformis* ten onrechte een *Vicarya* werd genoemd en tenslotte heeft COSSMANN deze als *Morgania fusiformis* beschreven.[2]) De beide andere vormen, *V. Verneuili* en *V. callosa*, zijn moeilijk te vergelijken, omdat de eerstgenoemde slechts onvolledig bekend is; maar het rijke materiaal van *V. callosa*, dat in Leiden van Java, Borneo en de Philippijnen aanwezig is, maakt het toch hoogst waarschijnlijk, dat alle tot nu toe beschreven vormen van *Vicarya* tot een enkele soort behooren, die in habitus en sculptuur zeer veranderlijk is. De opvatting van DOLLFUS komt hiermede ook overeen; want hij heeft *V. callosa* als synoniem met *V. Verneuili* aangegeven.

Het voornaamste kenmerk van *Vicarya* tegenover andere daarop lijkende vormen bestaat in de spleet der buitenlip, die aan *Pleurotoma* herinnert. Daarvan toont het fossiel van Celebes niets; het bezit slechts een breede en diepe bocht, die tot aan de knoopenreeks naar boven reikt en waarvan de schrijver terecht zegt: „nettement analogue à celui de *Tympanotomus*". Inderdaad komt met dit geslacht ook de sculptuur overeen: „qui est également celle de *Tympanotomus*"; maar deze sculptuur is wederom geheel afwijkend van die van het geslacht *Vicarya*. Want bij exemplaren van den laatstgenoemden vorm, die ongeveer even groot zijn als de door DOLLFUS afgebeelde versteening, komen de knoopen op het jongere gedeelte der schaal reeds veel meer uit en staan ze veel verder van elkaar verwijderd dan bij de versteening van Celebes. Dat geldt ook voor de voorwerpen die BECKER heeft afgebeeld[3]) en die volgens den schrijver: „ sont plus voisins des nôtres qu'aucun des autres figurés". Dat bij de versteening van Celebes de spiraalband ontbreekt, die aan de insnijding der buitenlip beantwoordt, spreekt na het bovengenoemde vanzelf.

Evenmin als *Vicarya* tot *Tympanotomus* en tot het genoemde, door DOLLFUS afgebeelde fossiel van Celebes behoort, evenmin is het een oligoceen geslacht. Het is bekend, dat de versteeningen, die door D'ARCHIAC beschreven zijn, uit verschillende lagen afkomstig en ten onrechte met elkaar vereenigd waren; daarom valt het moeilijk de ouderdom van *V. Verneuili* met zekerheid op te geven. Men heeft

---

1) l. c. Vol. XX, blz. 57. pl. 7, fig. 5 (1863).

2) Essais de Paléoconchologie comparée VIII, blz. 164 (1909).

3) Un. States Geol. Survey 1901, Annual Report XXI Part. 3, bldz 624 en 625. — Het is den schrijver ontgaan, dat deze figuren geheel met door mij gepubliceerde overeenkomen; want BECKER heeft hier een verhandeling van mij vertaald. (Ueber tert. Foss. von den Philippinen; Sammlgn. Geol. R. Mus. Leiden 1, Bd. 5, blz. 52. Daarin afbeeldingen op blz. 67 en 68).

getracht, de verwarring te herstellen en het genoemde fossiel een tijdlang als bovencretaceïsch beschouwd; maar volgens FEDDEN [1]) behoort het tot de Gaj-groep, die door VREDENBURG als het jongste oligoceen [2]), door H. DOUVILLÉ echter als Burdigalien [3]) wordt beschouwd. De laatstgenoemde opvatting is beter gemotiveerd, omdat de Gaj-groep *Lepidocyclina marginata Mich.* bevat, die tot het bovenste Aquitanien behoort [4]). Geheel in overeenstemming hiermede komt de Javaansche *V. callosa* uitsluitend in de Njalindoeng- en Tjilananglagen voor, dus in oud- en jongmioceene afzettingen, terwijl deze soort eveneens van de Philippijnen en Japan als mioceen bekend is. De Tjilananglagen worden echter ook door DOLLFUS als Mioceen (Helvétien) aangehaald [5]), zoodat ten opzichte der versteening, die als uitgangspunt voor de bepaling van zoogenaamd oligoceene lagen heeft gediend, naar alle kanten een groote verwarring bestaat.

Van de andere door DOLLFUS als oligoceen beschreven fossielen zijn de navolgende met reeds bekende soorten in verband gebracht:

I. Uit het alluvium van Enrekang.

1. *Conus cf. substriatellus H.* WOODW. [6]). De versteeningen, die WOODWARD van Sumatra heeft beschreven, zijn, wat de vindplaats betreft, niet vertrouwbaar [7]). De genoemde soort is buitendien enkel op een onbruikbaren steenkern gebaseerd. De ouderdom van het fossiel van Celebes, dat hiermede wordt vergeleken, laat zich dus niet vaststellen.

2. *Cypraea cf. subelongata* H. WOODW. [8]). Hiervoor geldt hetzelfde als voor de voorafgaande soort.

3. *Strombus cf. maximus K. Mart.* Komt op Java in de jongmiocene Tjilananglagen voor.

4. *Turritella cf. angulata Sowerby* [9]). De beide slecht bewaarde voorwerpen, die DOLLFUS onder dezen naam afbeeldt, hebben omgangen, waarvan het profiel geheel verschilt van dat van *T. angulata Sow.*, en het is niet goed in te zien, waarop de determinatie berust.

---

1) Mem. Geolog. Surv. of India, Vol. XVII, Pt 1, 1879, blz. 206.

2) A. summary of the Geology of India, Calcutta 1907, blz. 60.

3) Sammlgn. d. Geol. R. Mus. in Leiden I, Bd. 8, blz. 258.

4) P. LEMOINE en R. DOUVILLÉ, Mém. Soc. Géol. de France, Paléontologie, T. XII, Fasc. II, Paris 1904, blz. 31.

5) Blz. 54.

6) Notes on a collection of fossil shells, etc. from Sumatra. (Geol. Mag. 1879, Dec. II, Vol. VI, pl. 2, fig. 2.

7) Zie: Sammlgn. I. Bd. 8, blz. 207.

8) l. c. fig. 3.

9) Trans. Geol. Soc. of London, Ser. II, Vol. 5, Part. 2, pl. 26, fig. 7. (1840).

Ook is er geen grond voor, dat *T. acuticingulata Jenkins* als synoniem met *T. angulata* wordt beschouwd; want de eerstgenoemde soort is identisch met *T. acuticarinata Dkr.* [1]) en niet met *T. angulata* te vereenigen. Intusschen zegt de schrijver zelf: ,,Les noms ci-dessus donnés ne sont qu'une approximation pour une étude ultérieure à suivre sur des matériaux plus complets''. Voor de ouderdomsbepaling is van belang, dat *T. acuticarinata* tot de algemeenste versteeningen der Tjilananglagen behoort, waarin vermoedelijk ook *T. angulata* aangetroffen wordt [2]). In Voor-Indië moet de laatstgenoemde soort, variëteiten er onder begrepen, van af de Ranikot- tot de Gaj-groep voorkomen[3]) (Yprésien—Burdigalien).

5. *Turritella cf. assimilis Sowerby* [4]). Ook deze determinatie wordt slechts eene ,,approximation'' genoemd, aangezien ze op een enkel, onvolledig voorwerp is gebaseerd. Overeenstemming met *T. assimilis* is op grond van de afbeeldingen volstrekt niet waar te nemen. Het niveau, waarin de genoemde soort in Voor-Indië voorkomt, is onbekend.

6. *Venus non-scripta Sowerby* [5]). Voor zoover de afbeeldingen een oordeel toelaten, is de determinatie goed; maar de soort is identisch met *Clementia papyracea Gray* [6]), komt in de Gaj-groep van Voor-Indië voor en in den Indischen Archipel vanaf het oudere mioceen tot in den hedendaagschen tijd.

7. *Cardita cf. veretrapezoides Gregorio.*

Over deze determinatie heb ik mij geen oordeel kunnen vormen. De genoemde soort behoort tot het Auversien of Priabonien van Europa.

8. *Fungia decipiens K. Martin spec.*

Hieronder wordt *Cycloseris decipiens Mart.* [7]) verstaan, die aan de met *C*, *O* en *P* aangeduide, ook door DOLLFUS genoemde vindplaatsen van JUNGHUHN voorkomt. Daarbij is het den schrijver echter ontgaan, dat *O* aan de typisch jongmiocene Tjilananglagen en *P* aan de equivalente kalkbank van Liotjitjangkang beantwoordt. Aan beide genoemde plaatsen heb ik de soort ook zelf verzameld. [8]) De lagen van localiteit *C* zijn stellig niet ouder. [9])

---

[1]) K. MARTIN, Die Tertiärsch. auf Java, blz. 69.
[2]) Sammlgn. I, Bd. 9, blz. 47.
[3]) FEDDEN l. c.
[4]) Trans. Geol. Soc. l. c., fig. 8.
[5]) l. c. pl. 25, fig. 8.
[6]) Die Tertiärsch. auf Java blz. 99.
[7]) Die Tertiärsch. auf Java blz. 143.
[8]) Sammlungen I, Bd. 9, blz. 39 en 51.
[9]) l.c. Bd. 6, blz. 184, aanteekening.

II. Uit den hoogterug in het Z. O. van Enrekang.

1. *Cerithium filocinctum Boettg.* [1])

Deze soort behoort tot de slecht bewaarde, door BOETTGER beschreven fossielen, die reeds tot veel moeilijkheden aanleiding gaven, en is op een enkel zeer onvolledig object gebaseerd. Daarmede worden nu versteeningen van den B. L e w o r o n g geïdentificeerd, die noch afgebeeld noch voldoende beschreven en wederom zeer ongunstig bewaard zijn: „Test blanc pulvérulent". Ik beschouw het als geheel onmogelijk, om een dergelijke determinatie ook maar bij benadering te kunnen maken.

Cerithium filocinctum komt volgens BOETTGER in het eoceen van Borneo, in etage γ, voor; deze is echter gebleken oligoceen (Stampien?) te wezen. [2])

2. *Trochus* (*Zizyphinia*) *cf. Lucasi Brongniart.*

Naar hetgeen DOLLFUS over de fragmenten zegt, die tot de genoemde soort worden gerekend en die van den B. K é p é afkomstig zijn, moeten deze zeer slecht bewaard zijn. In ieder geval is de samenvatting met *T. Lucasi* uit het Priabonien onzeker. Als identisch hiermede wordt verder *T. padangensis Boettg.* beschouwd [3]), die van Batoe Mandjoeloer in West-Sumatra afkomstig is, en wel uit lagen, die men vroeger tot het eoceen (Etage IV) heeft gerekend, die echter later gebleken zijn tot het oudere mioceen te behooren [4]).

3. *Turbo obliquus Jenkins.*

Deze soort is uit jongmioceene lagen van Java beschreven, later ook in het plioceen van Sonde aangetoond, maar nooit in het paleogeen gevonden. Ze is identisch met den nog levenden *T. petholatus L.* [5]), hoewel DOLLFUS uitdrukkelijk er op wijst, dat beide soorten zeer verschillend zijn. De verklaring is hierin gelegen, dat de determinatie onjuist is, zooals uit de beschrijving blijkt; want de spiraalsculptuur, waarvan bij het fossiel van den B. K é p é sprake is, komt bij *T. obliquus* in 't geheel niet voor.

Samenvattende verkrijgt men het volgende resultaat over de v e r t i k a l e v e r s p r e i d i n g d e r s o o r t e n, wanneer de determi-

[1]) Die Eocänform. v. Borneo, Palaeontographica Suppl. III, Lfg. 1, blz. 10, pl. 1, fig. 1.
[2]) Sammlungen, Neue Folge, Bd. II, blz. 211.
[3]) Die Tertiärform. v. Sumatra I, S. 73.
[4]) Vgl. Sammlgn. I, Bd. 9, blz. 340.
[5]) Die Fossilien von Java, blz. 274.

natien van DOLLFUS voorloopig zonder voorbehoud worden aangenomen:

Determinatie volgens DOLLFUS.	Ouderdom.
Conus cf. substriatellus	onbekend.
Cypraea cf. subelongata.	onbekend.
Strombus cf. maximus.	jongmioceen.
Cerithium filocinctum.	oligoceen (Stampien?).
Vicarya Verneuili (= V. callosa).	oud- en jongmioceen,
Turritella cf. angulata.	eoceen tot jongmioceen?
Turritella cf. assimilis.	onbekend.
Turbo obliquus.	jongmioceen tot heden.
Trochus cf. Lucasi (= T. padangensis).	boveneoceen en oudmioceen T. (padangensis).
Venus non-scripta.	oudmioceen tot heden.
Cardita cf. veretrapezoïdes.	boveneoceen (Europa).
Fungia decipiens.	jongmioceen,

Van 3 der bovengenoemde 12 soorten is dus de ouderdom onbekend; van de overige 9 worden 5 slechts in mioceene of jongere lagen aangetroffen, en van deze komen 2 nog in de hedendaagsche fauna voor. Een enkele soort is uitsluitend in het eoceen van Europa bekend; 2 daarentegen, over wier afbakening groote onzekerheid heerscht, zouden gelijktijdig in eoceene en mioceene lagen moeten voorkomen; een enkele is oligoceen, vermoedelijk tot het Stampien behoorende.

Wanneer men nu met DOLLFUS al deze versteeningen samenvat, dan zou men voor een neogeenen ouderdom der fauna moeten pleiten; want hiertegen kunnen alleen *Cerithium filocinctum* en *Cardita cf. veretrapezoides* worden aangevoerd. De buitengewoon groote onzekerheid in aanmerking genomen, die omtrent de determinatie van het *Cerithium* bestaat en het feit, dat de *Cardita* in Indië onbekend en ook door DOLLFUS slechts onder voorbehoud geidentificeerd is, ontnemen echter aan de beide genoemde soorten alle bewijskracht.

Intusschen zijn de benamingen door DOLLFUS, zooals uit het bijgevoegde cf. blijkt, voor het grootste gedeelte slechts als benadering bedoeld. Als zeker voorkomende worden behalve het zooeven genoemde *Cerithium* alleen aangegeven: *Vicarya Verneuili, Turbo obliquus, Venus non-scripta* en *Fungia decipiens.* Geen dezer 4 soorten is ouder dan mioceen en 2 daarvan zijn nog levend. DOLLFUS

had dus op grond zijner eigen determinatien de fauna tot het neogeen moeten brengen. *Vicarya* en *Turbo* zijn evenwel verkeerd gedetermineerd; slechts *Venus non-scripta* (= *Clementia papyracea*) en *Fungia decipiens* blijven over.

Behalve de tot nu toe behandelde 12 versteeningen zijn door DOLLFUS nog 9 andere gepubliceerd, die als nieuw werden beschreven, en 3, waarvan enkel het genus kon worden vastgesteld. Onder de als nieuw beschouwde vormen bevinden zich 2 koralen, onder de genoemde genera hoogstwaarschijnlijk *Eupatagus*; alle overige versteeningen zijn mollusken. Waren deze objecten niet zoo slecht bewaard, dan zou wellicht uit hun verwantschap met andere, bekende vormen iets vallen af te leiden; thans is dit niet het geval.

Conclusie: In het alluvium van Enrekang komen neogeene versteeningen voor, terwijl aldaar oudere, en met name oligoceene, tot nu toe niet zijn aangetoond. Evenmin is een bewijs voor het voorkomen van oligoceen in den hoogterug ten Z.O. van Enrekang voorhanden.

Scheikunde. — De Heer JAEGER biedt eene mededeeling aan: *„Onderzoekingen over* PASTEUR'S *Beginsel omtrent het Verband tusschen Molekulaire en Kristallonomische Dissymmetrie.* **III**. *Racemische en Optisch-Aktieve Komplex-Zouten van het driewaardige Rhodium."*

§ **1**. In het volgende zijn, in onmiddellijke aansluiting aan de onderzoekingen van de overeenkomstige zouten van het driewaardige *kobalt* [1]), die betreffende de *triaethyleendiamine*-zouten van het driewaardige *rhodium* medegedeeld, n. l. in zooverre, als de thans voorhandene gegevens alreeds eene meer algemeene diskussie van enkele problemen mogelijk maken.

Voor de bereiding werd uitgegaan van het zuivere *rhodium-trichloride*. Oorspronkelijk werd de door WERNER [2]) aangegeven methode: omzetting in het *natrium-rhodium-chloride*: $Na_3\,[Rho\ Cl_6] + 12\ H_2O$, en behandeling daarvan met *aethyleendiamine*, gevolgd. Het bleek echter, dat men de, volgens dezen auteur nogal bezwaarlijke, scheiding van het komplexe zout van aanwezig *chloornatrium* kan ontgaan, wanneer men het *rhodium-trichloride* zelve onder zachte verwarming direkt in *aethyleendiamine* oplost; de verlangde verbinding wordt dan, bij het inachtnemen van enkele voorzorgen, uit de oplossing in water terstond in zeer fraaie, kleurlooze kristallen verkregen. De opvatting, volgens welke het komplexe *rhodium*-zout met *chloornatrium isomorfe* mengkristallen zou leveren, omdat beide „kubisch" kristalliseeren, is onjuist; er is geen sprake van isomorfie, aangezien het *rhodium*-zout *ditrigonaal*, het *natriumchloride* daarentegen *regulair* is. *Waarschijnlijk* komt hier dus alleen mechanische insluiting of meevoering van het keukenzout in aanmerking. Opmerkelijk is ook, dat bijna alle opgaven omtrent het kristal-watergehalte der *rhodium*-zouten, juist $^1/_2$ mol. H_2O *lager* zijn dan bij de overeenkomstige *Co*-zouten. Aangezien deze laatste echter in de meeste gevallen *direkt isomorf* blijken te zijn met de overeenkomstige *Rho*-verbindingen, rijst het vermoeden, dat beide reeksen van zouten in vele der bedoelde gevallen *hetzelfde* kristalwatergehalte hebben, en dat het gemis aan

---

1) F. M. JAEGER, deze Verslagen, **23**. 1268; 1291 (1915); Zeits. f. Kryst. u. Miner. **55**. 209. (1915).

2) A. WERNER. Ber. d. d. Chem. Ges. **45**. 1228. (1912).

overeenstemming in eene systematische fout bij de trouwens zeer lastige *Rho*-bepalingen zijnen grond vindt.

§ **2.** Vooreerst worden in het volgende de metingen aan de *racemische,* en aan enkele der *optisch-aktieve* zouten meegedeeld, benevens die van de rotatie-dispersie dezer merkwaardigerwijze volmaakt kleurlooze zouten. Dan volgen enkele beschouwingen van meer algemeenen aard, welke op den ruimtelijken bouw dezer komplexe zouten betrekking hebben. De resultaten van het onderzoek van enkele andere verbindingen dezer reeks zullen later meegedeeld worden.

NATRIUM-RHODIUM-CHLORIDE.

Formule: $\{RhoCl_6\}\, Na_3 + 12 H_2O$.

Het zout kan bereid worden door oplossen van de berekende hoeveelheid $RhoCl_3$ in eene gekoncentreerde oplossing van $NaCl$, koncentreeren der vloeistof op het waterbad, en langzame kristallisatie bij kamertemperatuur. De oplossing der zwartroode, vaak kolossale, schijnbaar oktaedrische kristallen, is karmozijnrood. De kristallen zijn hygroskopisch, en worden bij verwarming spoedig dof.

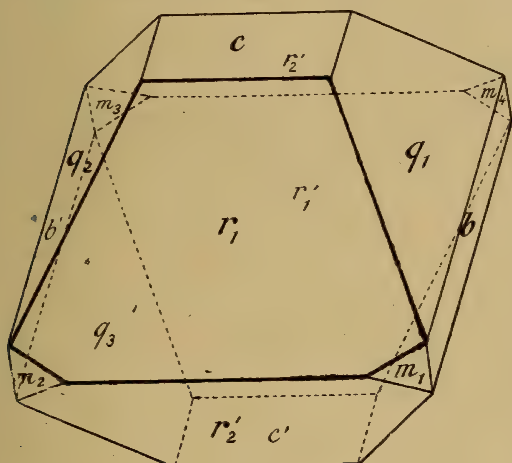


Fig. 1
Natrium-Rhodium-Chloride.

Monoklien-prismatisch

$a : b : c = 1{,}2034 : 1 : 1{,}4576$;

$\beta = 57^\circ\, 9\tfrac{1}{2}'$

Waargenomen vormen: $c = \{001\}$, klein, doch glanzend; meestal is $(00\bar{1})$ veel grooter dan (001); $r_1 = \{101\}$, $r_2 = \{\bar{1}01\}$ en $q = \{011\}$, ongeveer even sterk ontwikkeld, en goede reflexen leverend; $b = \{010\}$, smal, meestal ontbrekend; $s = \{021\}$, zeer smal, vaak ontbrekend, en goed spiegelend; $m = \{430\}$, klein, zwak reflekteerend, vaak afwezig. De habitus is meestal zeer isometrisch, en oogenschijnlijk oktaëdrisch.

Hoekwaarden:	*Gemeten:*	*Berekend:*
$c : r = (001):(101) =^*$	71°32′	—
$r_1 : r_2' = (101):(10\bar{1}) =^*$	63 8	—
$c : q = (001):(011) =^*$	50 46	—
$c : r = (001):(\bar{1}01) =$	45 30	45°20′
$q : q = (011):(01\bar{1}) =$	78 28	78 28
$b : q = (010):(011) =$	39 20	39 14

	Gemeten:	Berekend:
$r : q = (101):(011) =$	63 47	63 41
$r : q = (\bar{1}01):(011) =$	77 0	77 4
$c : s = (001):(021) =$	67 56	67 47½
$b : m = (010):(430) =$	52 40	52 49
$m : m = (430):(4\bar{3}0) =$	74 40	74 22

De kristallen zijn splijtbaar parallel {001}.

§ 3. Racemisch Triaethyleendiamine-Rhodiumchloride.

Formule: $\{Rho\ (Aeïne)_3\}\ Cl_3 + 3H_2O$.

De verbinding werd uit het overeenkomstige jodide verkregen, door behandeling der oplossing met versch gepraecipiteerd *chloorzilver*. Zij kristalliseert in groote, rechthoekig begrensde prismatische kristallen, of in kleinere, sterk lichtbrekende individuen, welke echter vaak geknikte vlakken bezitten, die meervoudige reflexbeelden leveren.

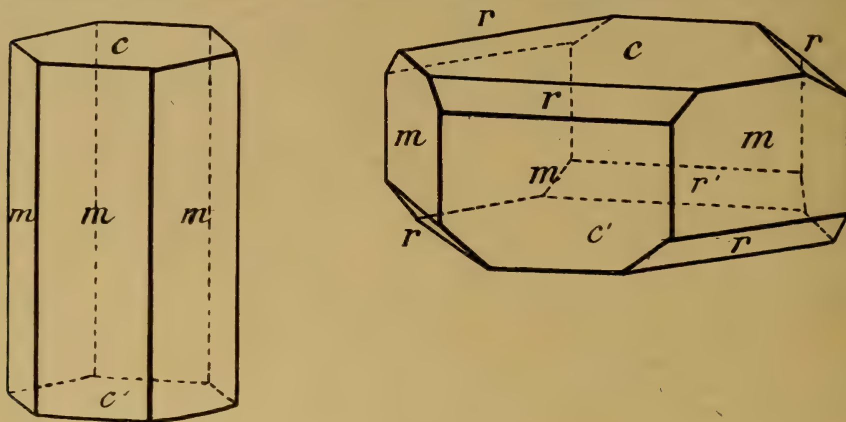


Fig. 2.
Racemisch Triaethyleendiamine-Rhodium-Chloride.

Ditrigonaal-skalenoëdrisch.
$a : c = 1 : 0,6730$.

Waargenomen vormen: $c = \{0001\}$, voorheerschend, vaak ruw, doch goed glanzend; $m = \{10\bar{1}0\}$, goed ontwikkeld, steeds aanwezig, en scherpe spiegelbeelden leverend; $r = \{10\bar{1}1\}$, smal, veelal ontbrekend; $x = \{\bar{1}\bar{1}01\}$, smaller dan r, en bijna steeds afwezig. De habitus is plaatvormig naar {0001}, of langprismatisch volgens de c-as.

De kristallen zijn volkomen isomorf met de overeenkomstige *Co*-verbinding [1]; Werner's opmerking, dat ze kubisch en isomorf met *NaCl* zouden zijn, waarvan ze moeilijk te scheiden zijn, is eene vergissing.

---

[1]) F. M. Jaeger, Deze Verslagen, **23**. 1292. (1915).

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$c:r = (0001):(10\bar{1}1) =$*	37° 51′	—
$m:r = (10\bar{1}0):(10\bar{1}1) =$	52 9	52° 9′
$m:m = (10\bar{1}0):(01\bar{1}0) =$	60 0	60 0
$c:x = (0001):(\bar{1}\bar{1}01) =$	38 1	37 51

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

De kristallen zijn optisch éénassig, met negatief karakter der dubbelbreking; de interferentiefiguur is, evenals bij de *Co*-verbinding, soms wat gestoord, en dan tweeassig met zeer kleinen assenhoek.

Het *racemische bromide* is met het beschreven zout *volkomen isomorf*.

§ 4. Racemisch Triaethyleendiamine-Chromiumchloride.

Formule: $\{Cr(Aeine)_3\}\,Cl_3 + 3H_2O$.

Fraaie, oranjekleurige, zeer glanzende en doorzichtige prismatische kristallen, welke meestal alleen c en m vertoonen. Soms komen ook hexagonale plaatjes, parallel aan c ontwikkeld, voor, aan welke een enkele maal $r = \{10\bar{1}1\}$ als smalle afstomping der ribbe $c:m$ waargenomen werd.

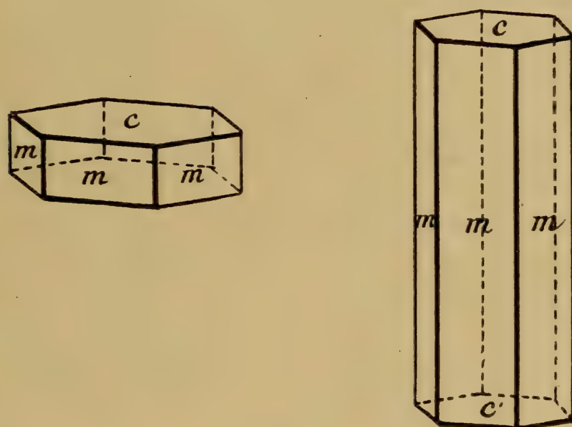


Fig. 3.
Racemisch Triaethyleendiamine-Chromi-Chloride.

Ditrigonaal-skalenoëdrisch.

$a:c = 1:0{,}6930.$

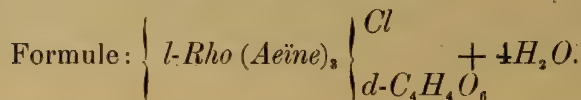
Waargenomen vormen: $c = \{0001\}$, en $m = \{10\bar{1}0\}$, beide sterk glanzend, nu eens de eerste, dan weer de tweede vorm vóórheerschend; $r = \{10\bar{1}1\}$, bijna steeds afwezig, en altijd zeer smal.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$c:r = (0001):(10\bar{1}1) =$*	38° 40′	—
$r:m = (10\bar{1}1):(10\bar{1}0) =$	51 20	51° 20′
$m:m = (10\bar{1}0):(0110) =$	60 0	60 0

Geene duidelijke splijtbaarheid werd waargenomen.

De kristallen zijn zwak dichroïtisch; op *m* voor trillingen parallel aan de *c*-as oranjegeel, voor zulke loodrecht daarop, citroengeel. Optisch éenassig, soms met gestoorde interferentie-figuur. Het karakter der dubbelbreking is, evenals bij de *Co*-, en *Rho*-verbinding, negatief.

§ 5. Linksdraaiend Triaethyleendiamine-Rhodium-Chloro-dextro-Tartraat.



Formule: $l\text{-}Rho\,(Aeïne)_3 \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ d\text{-}C_4H_4O_6 \end{array} \right. + 4H_2O.$

Fraaie, vrij groote, kleurlooze, meestal ruitvormige plaatjes of korte prisma's. Zij zijn goed gebouwd, en hebben konstante hoekwaarden.

Monoklien; oogenschijnlijk *prismatische* symmetrie. Van de vlakken van *o* en *ω* zijn meestal slechts drie, nl. ω_2, o_2 en o_4, voorhanden.

$$a : b : c = 0{,}9158 : 1 : 0{,}6965;$$
$$\beta = 72° \, 35^2/_3{}'.$$

Waargenomen vormen: $m = \{110\}$, goed ontwikkeld, meestal met twee parallele vlakken vóórheerschend, en ideale reflexen leverend;

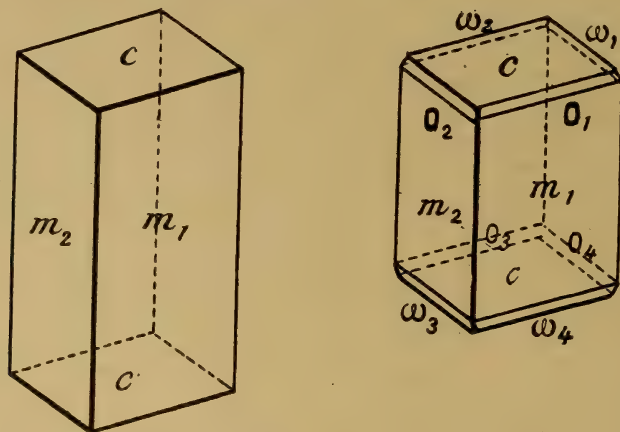


Fig. 4.

l-Triaethyleendiamine-Rhodium-Chloro-d-Tartraat.

$c = \{001\}$, groot en eveneens voortreffelijk spiegelend; $\omega = \{\bar{1}11\}$, breeder dan $o = \{111\}$, beide wat matte en rossige spiegelbeelden gevend. De habitus is die van plaatjes volgens (110), met geringe strekking in de richting der *c*-as.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$c : m = (001) : (110) =$ *	76° 59′	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$ *	82 18	—
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11) =$ *	51 53	—

	Gemeten:	Berekend:
$m:\omega = (\bar{1}11):(\bar{1}10) =$	51 8	51° 8′
$c:o = (001):(111) =$	38 40	38 43
$m:o = (110):(111) =$	38 19	38 16
$m:\omega = (\bar{1}11):(110) =$	86° circa	85 40

Splijtbaar volgens *c* en *m*.

Op {110} is de uitdoovingshoek klein, ca. 5°—10° ten opzichte der ribbe *m* : *m*. Het optische assenvlak is {010}.

§ 6. Linksdraaiend Triaethyleendiamine-Rhodium-Bromide.

Formule: $\{Rho(Aeïne)_3\} Br_3 + 2H_2O$.

De verbinding werd bereid uit het zuivere linksdraaiende jodide, door verhitten der oplossing met versch gepraecipiteerd *broomzilver*, affiltreeren en langzaam verdampen der op het waterbad gekoncentreerde oplossing. Er zetten zich zeer groote, dikke, en zeshoekig begrensde, kleurlooze plaatvormige kristallen af, welke gemakkelijk breekbaar zijn, en uiterst scherpe spiegelbeelden leveren.

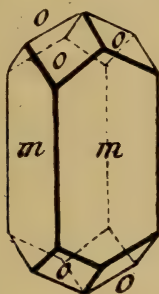


Fig. 5.
Linksdraaiend Triaethyleen-diamine-Rhodium-Bromide.

Ditetragonaal, oogenschijnlijk *bipyramidaal*, en geheel en al isomorf met de overeenkomstige *kobalti*-verbinding

$a : c = 1 : 0{,}8330.$

Waargenomen vormen: *m* = {110}, meestal met twee parallele vlakken voorheerschend, zeer glanzend, doch vaak geknikt; *o* = {100}, prachtig spiegelend, met goed ontwikkelde vlakken. De habitus is dik plaatvormig naar twee evenwijdige prisma-vlakken, en gestrekt volgens de *c*-as. *Van eene hemiedrie was nimmer eenige aanwijzing voorhanden*, evenals zulks het geval was bij de overeenkomstige *kobalt*-zouten.

Hoekwaarden:	*Gemeten:*	*Berekend:*
$o:o = (101):(011) =$	* 53°49′	—
$o:m = (101):(110) =$	63 5½	63°5½′
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	90 0	90 0

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

De kristallen zijn optisch-éenassig; loodrecht op de *c*-as vertoonen zij in konvergent gepolariseerd licht het assenbeeld van een optisch-éénassig kristal *zonder cirkulair-polarisatie*. Het karakter der dubbele breking is negatief.

§ 7.

Rotatie-dispersie van Linksdraaiend Triaethyleendiamine-Rhodium-Bromide.

De oplossing bevatte 7,310 gram van het anhydrische zout in 100 gram der oplossing. De buislengte was 20 c.M.

Golflengte in ÅNGSTRÖM-*Eenheden*:	*Specifieke Rotatie* [α] *in Graden*:	*Molekulaire Rotatie* [*M*] *in Graden*:
6780	— 46°,66	— 2440°
6640	— 48,0	— 2510
6520	— 49,66	— 2597
6380	— 53,08	— 2776
6260	— 56,57	— 2960
6140	— 59,0	— 3086
6030	— 62,66	— 3277
5890	— 66,1	— 3457
7500	— 71,07	— 3717
5510	— 76,40	— 3996
5340	— 81,33	— 4253
5180	— 85,30	— 4461
5100	— 87,62	— 4583
4860	— 91,93	— 4808
4710	— 94,60	— 4947
4310	— 97,20	— 5083
4150	— 97,34	— 5091

§ 8. Racemisch Triaethyleendiamine-Rhodium-Jodide.

Formule: $\{Rho(Aeine)_3\} J_3 + 1 H_2O$.

Zeer kleine, kleurlooze, sterk lichtbrekende, en goed ontwikkelde kristalletjes, die met de overeenkomstige *kobalt*-verbinding [1]) geheel isomorf zijn. Bij de laatste werd echter aan den vorm $w = \{112\}$, het symbool $\{111\}$ toegekend, waardoor de waarde van $b : c$ daar, gelijk aan $b : 2c'$ in dit geval verschijnt.

[1]) F. M. Jaeger, deze Verslagen, **23**. 1304. (1915).

Rhombisch-bipyramidaal.

$a : b : c = 0,8541 : 1 : 0.8632.$

Waargenomen vormen: $o = \{111\}$, voorheerschend en sterk glanzend; $c = \{001\}$, eveneens goed ontwikkeld en prachtige spiegelbeelden leverend; $w = \{221\}$, zeer smal, doch goed meetbaar; $q = \{041\}$, klein, doch sterk glanzend; deze vorm is veelal afwezig.

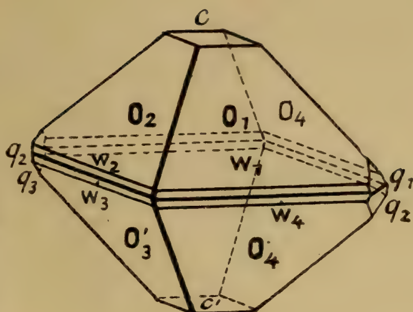


Fig. 6.
Racemisch
Triaethyleendiamine-Rhodium-Jodide.

Hoekwaarden:	*Gemeten:*	*Berekend:*
$c : o = (001) : (111) =^*$	53° 3′	—
$o : o = (111) : (\bar{1}11) =^*$	74 51	—
$o : w = (111) : (221) =$	16 11	16°20′
$w : w = (221) : (22\bar{1}) =$	41 33	41 14
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	73 55	73 54
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	62 43	62 43
$o : q = (111) : (041) =$	47 59	48 16
$q : w = (041) : (\bar{2}\bar{2}1) =$	60 52	60 56
$w : o = (\bar{2}\bar{2}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	70 52	70 48

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

Als rhombisch-pseudotetragonaal kristal opgevat, wordt $c = \{100\}$, en $a : b : c = 1,0106 : 1 : 1,1708.$

Linksdraaiend Triaethyleendiamine-Rhodium-Iodide.

Formule : $\{Rho(Aeine)_3\} J_3 + \frac{1}{2} H_2O$ (?).

Kleine kleurlooze, en weinig glanzende kristallen, welke echter zeer goed meetbaar zijn, en konstante hoekwaarden bezitten. Soms ook schitterende, fraai gevormde, en zeer regelmatig ontwikkelde kleine kristalletjes.

Rhombisch; wellicht *bisfenoïdisch,* ofschoon de habitus geheel holoëdrisch is,

$$a : b : c = 0,8064 : 1 : 0,7380.$$

Waargenomen vormen: $c = \{001\}$, goed ontwikkeld en glanzend; $o = \{121\}$ en $\omega = \{1\bar{2}1\}$, bijna steeds even groot, heel zelden echter $\{1\bar{2}1\}$ breeder dan o. Deze verschillende grootte van o en ω is echter dan ook de eenige aanwijzing voor eene eventueele bisfenoïdische symmetrie. Voorts: $r = \{101\}$, smaller dan $s = \{201\}$, en dan $a = \{100\}$; $t = \{021\}$ en $w = \{041\}$, beide even breed, en grooter

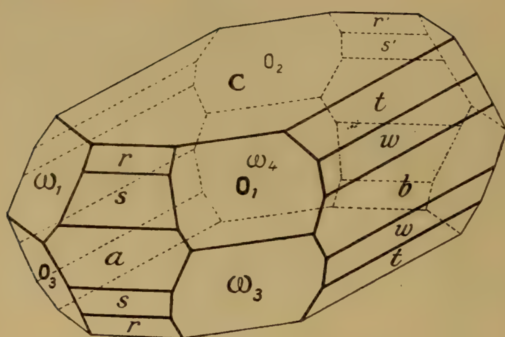


Fig. 7 (1).
Linksdraaiend
Triaethyleendiamine-Rhodium-Jodide.

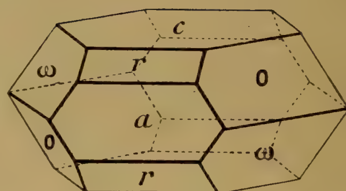


Fig. 7 (2).
Linksch
Triaethyleendiamine-Rhodium-Jodide.

dan $b = \{010\}$; $q = \{011\}$, meestal afwezig, doch in het geval van aanwezigheid, vrij breed ontwikkeld; $m = \{110\}$, bijna steeds afwezig, en in elk geval klein en ondergeschikt.

De kristallen zijn ongetwijfeld isomorf met die van een der optisch-aktieve *kobalt*-zouten, bij welke de te verwachten bisfenoïdische symmetrie evenmin op herkenbare wijze tot uiting kwam. De ietwat grootere afwijking in de waarde voor $a:b$ bij beide zouten, alsmede het verschil in habitus en kombinatie-vormen, zal waarschijnlijk in verband staan met het geringe verschil in watergehalte, wanneer van dat verschil n.l. sprake kàn zijn.

Hoekwaarden:		*Gemeten*:	*Berekend*:
$c:t$	$= (001):(021)$	=* 55°53′	—
$c:o$	$= (001):(121)$	=* 60° 4	—
$t:w$	$= (021):(041)$	= 15 26	15°24¼′
$w:b$	$= (041):(010)$	= 18 46	18 42¾
$c:r$	$= (001):(101)$	= 42 21	42 28
$r:s$	$= (101):(201)$	= 18 54	18 53
$s:a$	$= (201):(100)$	= 28 45	28 39
$o:o$	$= (121):(12\bar{1})$	= 59 52	59 52
$o:o$	$= (\bar{1}\bar{2}\bar{1}):(121)$	= 85 10	85 8
$a:o$	$= (100):(121)$	= 62 45	62 50
$b:o$	$= (010):(121)$	= 42 40	42 34
$t:o$	$= (021):(121)$	= —	27 10⅓
$w:o$	$= (041):(121)$	= 57 40	57 29⅓
$b:q$	$= (010):(011)$	= 53 26	53 34
$o:\omega$	$= (121):(\bar{1}21)$	= 54 26	54 20

Een duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

De habitus is vrijwel isometrisch, met eene geringe afplatting naar $\{001\}$, en eene duidelijke strekking volgens de a-as.

Het optische assenvlak is $\{001\}$; de a-as is eerste bissectrix.

§ 11.

Rotatie-Dispersie van linksdraaiend Triaethyleendiamine-Rhodium-Jodide.

De gebezigde oplossing bevatte 4,535 gram anhydrisch zout op 100 gewichtsdeelen der oplossing; de buislengte was 2 d.M.

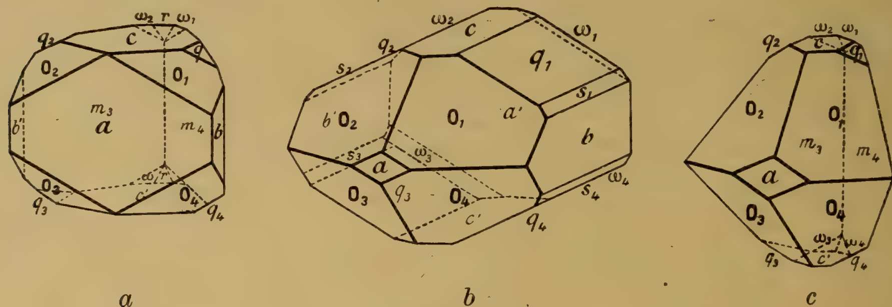
Golflengte in ÅNGSTRÖM-*Eenheden :*	*Specifieke Rotatie* [α] *in Graden :*		*Molekulaire Rotatie in Graden :*
6840	— 30°,91		— 2051°
6660	— 32,89		— 2183
6520	— 34,98		— 2322
6380	— 37,18		— 2468
6260	— 38,50		— 2555
6140	— 41,14		— 2730
6030	— 44,11		— 2928
5890	— 45,54		— 3023
5800	— 47,08		— 3125
5700	— 49,06		— 3256
5605	— 50,49		— 3351
5510	— 52,36		— 3475
5420	— 54,12		— 3592
5340	— 55,22		— 3665
5260	— 57,20		— 3796
5180	— 58,30		— 3869
5100	— 59,73		— 3964
5020	— 61,05		— 4052
4945	— 61,93		— 4110
4860	— 63,36		— 4205
4780	— 64,46		— 4278
4710	— 65,34		— 4337
4650	— 66,66		— 4424
4560	— 67,32		— 4468
4480	— 67,87		— 4505
4420	— 68,42		— 4541
4310	— 68,53	praktisch konstant	— 4548
4260	— 68,64		— 4556
4150	— 68,82		— 4567
4060	— 69,10		— 4585
4010	— 69,19		— 4592
3940	— 69,24		— 4596
3880	—(60,5)		—(4016)
3820	—(55,2)	onzekere instelling	—(3664)
3780	—(51,2)		—(3398)
3740	—(48,7)		—(3232)
3700	—(48,5)		—(3219)

§ 12. Racemisch Triaethyleendiamine-Rhodium-Nitraat.

Formule: $\{Rho\,(Aeïne)_3\}\,(NO_3)_3$.

Deze verbinding ontstaat steeds, wanneer men eene oplossing van het racemische chloride met eene van $AgNO_3$ vermengt. Zij kristalliseert uit water in prachtige, kleurlooze, en uitgesproken *hemimorfe* kristallen, welke een zeer wisselenden habitus vertoonen, en vaak zonderling vervormd zijn. Enkele der meest voorkomende vormkombinatie's zijn in fig. 8 *a*, *b*, en *c* voorgesteld. Ter vergelijking met de overeenkomstige *kobalt*-verbinding [1]), waarmede het zout blijkbaar geheel isomorf is, is ook hier de heteropolaire tweetallige as, als *a*-as genomen.

De nimmer ontbrekende, steeds uitstekend spiegelende, en goed ontwikkelde pyramide *o* heeft het symbool {111} ontvangen, zoodat de verhouding $c:b$ juist de *helft* is van die, welke vroeger voor de *kobalt*-verbinding werd opgegeven, waarbij toch aan *o* het symbool {112} was toegekend.



a b c

Fig. 8.
Racemisch Triacthyleendiamine-Rhodium-Nitraat.

Rhombisch-pyramidaal.

$$a : b : c = 0{,}7874 : 1 : 0{,}5606.$$

Waargenomen vormen: $a = \{100\}$, goed ontwikkeld, soms vóórheerschend, en steeds sterk glanzend; $a' = \{\bar{1}00\}$, meestal ontbrekend of uiterst smal, soms ook zeer breed, en uitstekende spiegelbeelden leverend; $o = \{111\}$, groot en glanzend; $m = \{\bar{1}20\}$. wanneer voorhanden, groot en spiegelend, somtijds ontbrekend; $c = \{001\}$, goed ontwikkeld, en zeer scherpe reflexen leverend; $\omega = \{\bar{1}11\}$, ontbreekt nimmer, doch is steeds kleiner dan *o*; $q = \{011\}$, soms ontbrekend, meestal groot en glanzend; $s = \{021\}$, veel smaller dan *q*, doch goed spiegelend; $r = \{\bar{2}0.01\}$, klein en lichtzwak, en veelal afwezig; $b = \{010\}$, steeds uitstekende reflexen gevend, somtijds even breed

[1]) F. M. Jaeger, loco cit.

als q en c, soms veel smaller, of geheel ontbrekend ; $p = \{120\}$, uiterst smal, en slechts zelden aanwezig.

De kleurlooze kristallen vertoonen steeds een uitgesproken hemimorfen bouw volgens de a-as. De stof heeft een groot kristallisatievermogen, maar de kristallen zijn kleiner dan die van de overeenkomstige *kobalt*-verbinding.

De habitus is in de meeste gevallen vrijwel isometrisch ; somtijds is eene geringe strekking volgens de a-as aanwezig.

Hoekwaarden:		*Gemeten*:		*Berekend*:	
$o:o$ =	$(111):(\bar{1}\bar{1}1)$ =*	49°	$5^1/_3{}'$	—	
$a:o$ =	$(100):(111)$ =*	58	$9^1/_2$	—	
$o:o$ =	$(111):(1\bar{1}\bar{1})$ =	95	36	95°	38′
$b:o$ =	$(010):(111)$ =	65	24	65	$27^1/_3$
$o:q$ =	$(111):(011)$ =	31	47	31	$50^1/_2$
$c:o$ =	$(001):(111)$ =	42	10	42	11
$c:q$ =	$(001):(011)$ =	29	10	29	$16^1/_2$
$q:s$ =	$(011):(021)$ =	19	10	19	0
$s:b$ =	$(021):(010)$ =	41	44	41	$43^1/_2$
$\omega:q$ =	$(\bar{1}11):(011)$ =	31	50	31	$50^1/_2$
$c:\omega$ =	$(001):(\bar{1}11)$ =	42	7	42	11
$m:m$ =	$(\bar{1}20):(\bar{1}20)$ =	115	16	115	10
$a:m$ =	$(100):(\bar{1}20)$ =	122	$22^1/_2$	122	25
$c:r$ =	$(001):(\overline{20}.01)$ =	85	0	84	54
$r:r$ =	$(\overline{20}.01):(\overline{20}.0\bar{1})$ =	9	56	10	12
$o:m$ =	$(111):(\bar{1}20)$ =	85	50	85	55

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

Op $\{100\}$ is de uitdooving parallel aan de c-as, en loodrecht daarop georienteerd. Het optische assenvlak is $\{010\}$.

§ 13. Linksdraaiend Triaethyleendiamine-Rhodium-Nitraat.

Formule: $\{Rho(Aeïne)_3\}(NO_3)_3$.

De verbinding werd bereid uit het overeenkomstige *jodide,* door omzetting met *zilvernitraat.* Het zout kristalliseert in fraaie, kleurlooze, driehoekig begrensde plaatjes, of in den vorm, die in fig. 9 afgebeeld is. De kristallen zijn op de meest grillige wijze vervormd, wat hun onderzoek in niet geringe mate bemoeilijkt.

Rhombisch-bisfenoidisch.

$a:b:c = 0{,}8642:1:0{,}6049.$

Waargenomen vormen: $a = \{100\}$ en $o = \{1\bar{1}\bar{1}\}$. Bijna even groot

ontwikkeld; $r = \{101\}$, meestal met slechts twee vlakken voorhanden; $m = \{110\}$, klein, doch goed spiegelend; $p = \{120\}$, veel smaller dan

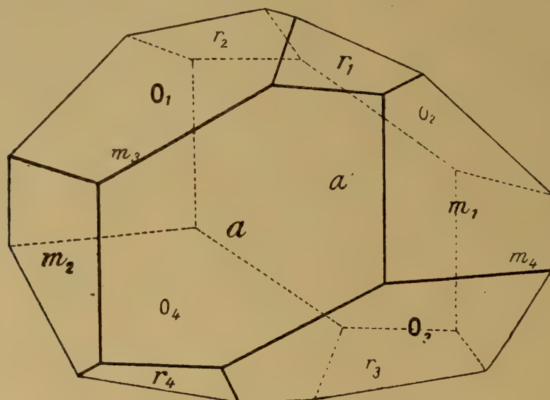


Fig. 9.

Linksdraaiend Triaethyleendiamine-Rhodium-Nitraat.

m, en soms geheel ontbrekend. De habitus is plaatvormig naar $\{100\}$, of naar twee parallele vlakken van *isomorf* met die van het *kobalt*-zout.

Hoekwaarden:	*Gemeten:*	*Berekend:*
$a : m = (100) : (110) =^*$	40°50′	—
$a : o = (100) : (1\bar{1}\bar{1}) =^*$	59 5	—
$a : r = (100) : (101) =$	55 1	55° ½′
$o : r = (1\bar{1}\bar{1}) : (101) =$	26 13	26 21⅓
$m : p = (110) : 120) =$	19 11	19 7
$o : m = (1\bar{1}\bar{1}) : (110) =$	84 15	84 21
$o : m = (1\bar{1}\bar{1}) : (1\bar{1}0) =$	47 15	47 12½
$o : o = (1\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	52 46	52 42⅓
$o : p = (\bar{1}\bar{1}1) \cdot (120) =$	82 47	82 42½
$a : p = (100) : (120) =$	59 37	59 57

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

Het optische assenvlak is $\{010\}$; op m treedt eene as aan den rand van het gezichtsveld uit.

§ 14.

In de volgende figuur zijn de dispersie-krommen der beide laatstgenoemde linksdraaiende zouten weergegeven. Hun verloop is geheel anders dan bij de overeenkomstige optisch-aktieve *kobalt*-zouten. Een analoge vorm der dispersie-kromme werd ook bij het overeenkomstige *bromide* vastgesteld.

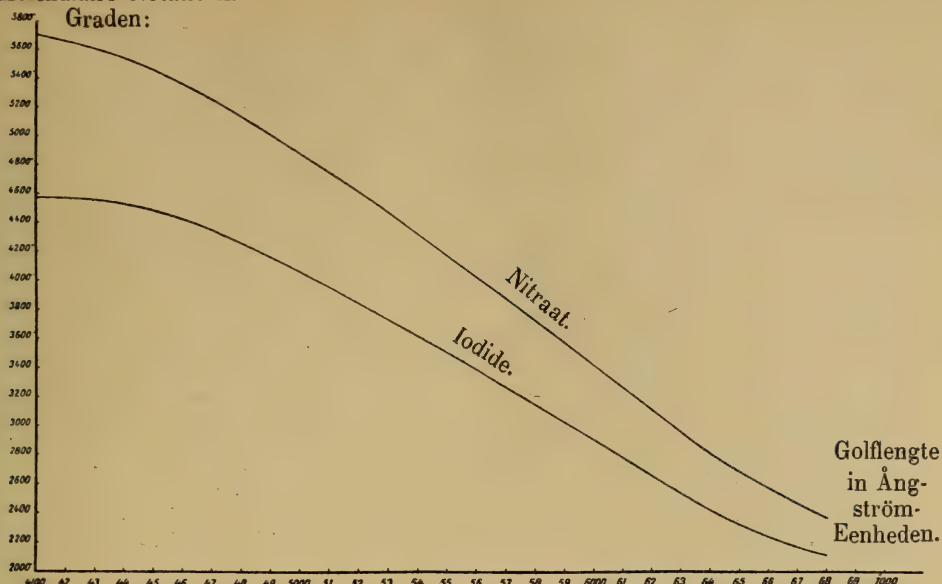


Fig. 10. Molekulaire Rotatie-Dispersie van Linksdraaiend Triaethyleendiamine-Rhodium-Nitraat en -Iodide.

Rotatie-Dispersie van Linksdraaiend Triaethyleendiamine-Rhodium-Nitraat.

De vloeistof bevatte 3,372 gram in 100 gram oplossing.

Golflengte in ÅNGSTRÖM-*Eenheden*:	*Specifieke Rotatie in Graden*:	*Molekulaire Rotatie in Graden*:
6840	— 51°,11	— 2397°
6660	— 55,44	— 2600
6520	— 56 50	— 2650
6380	— 60,55	— 2840
6260	— 63,55	— 2981
6140	— 67,99	— 3189
6030	— 71,21	— 3340
5890	— 76,75	— 3600
5800	— 78,81	— 3696
5700	— 82,37	— 3863
5605	— 85,77	— 4023
5510	— 89,48	— 4196
5420	— 91,70	— 4301
5340	— 93,92	— 4405
5260	— 97,18	— 4558
5180	— 98,66	— 4627
5100	— 100,59	— 4718
4945	— 105,63	— 4955
4780	— 110,45	— 5180
4650	— 114,22	— 5357
4480	— 117,27	— 5500
4310	— 119,85	— 5621

§ **15.** Vooreerst verdient het opmerking, dat ondanks de enorme rotatie, voor de onderzochte, optisch-aktieve zouten: het *bromide* en *jodide*, de verwachte hemiëdrie der kristalvormen, morfologisch zéér twijfelachtig is, aangezien deze niet of op weinig overtuigende wijze tot uiting komt.

Dit feit is volkomen analoog aan hetgeen vroeger bij de overeenkomstige *kobalt*-zouten werd gevonden, en het bewijst opnieuw, dat zelfs bij onderstelling der principieele juistheid van PASTEUR's beginsel, de chemische identiteit der dissymmetrisch gerangschikte substituenten toch op het tot uiting komen dier hemiedrie een zeer ongunstigen invloed heeft. Een en ander laat het meer en meer waarschijnlijk worden, dat inderdaad de dissymmetrische groepeering voornamelijk de grootte der optische draaïng, de chemische ongelijkheid der substituenten echter grootendeels de enantiomorfie der kristalvormen beheerscht.

Uit de onderstelling, dat analoog gekonstitueerde, d.w.z. eene analoge ruimtelijke rangschikking bezittende dissymmetrische molekulen, met eene zelfde optisch aktieve rest wel immer tot verbindingen zullen samentreden, die analoge *oplosbaarheids*-verschijnselen vertoonen, heeft WERNER[1]) voorts afgeleid, dat de *links*draaiende *Rho*-zouten van de hier behandelde konstitutie, en de *rechts*draaiende *Co*-zouten, *dezelfde spiegelbeeld-konfiguratie* zouden bezitten. Immers de minst oplosbare *chloro-d-tartraten* van beide zoutenreeksen, leveren tegengesteld draaiende zouten, nadat het *d-wijnsteenzuur* daaruit geëlimineerd is.

Een bewijs voor de gegrondheid van zijn vermoeden, wordt door den auteur bij die gelegenheid niet gegeven. De relatieve ,,oplosbaarheid" van zouten is echter van zóó gekompliceerden aard, dat aan de juistheid van WERNER's hypothese à priori met recht mag getwijfeld worden. Bij zulk een twijfel vervalt echter tevens de waarde van de overigens zeer suggestieve beschouwingen, door dezen onderzoeker gehouden omtrent den specifieken invloed van het *Rho*-atoom op den draaiingszin der optische rotatie van het molekuul.

Wij veroorloven ons dan ook, om als tegenhanger dier beschouwingen hier de volgende te ontwikkelen, welke ons inderdaad op hechtere grondslagen schijnen te steunen.

In het voorgaande is bewezen:

1°. Dat in analoog gebouwde, *optisch-inaktieve* komplexe zouten van het driewaardige *kobalt* en van het driewaardige *rhodium*, beide metaalatomen elkaar *volkomen isomorf* vervangen. Dit feit is in volmaakte overeenstemming met datgene wat op grond van de plaats dier

---

1) A. WERNER, Ber. d. d. Chem. Geb. **45**, 1229. (1912).

elementen in de achtste groep van het natuurlijke elementen-systeem, te verwachten was.

2°. Dat in analoog gebouwde, *optisch-aktieve* zouten van het driewaardige *kobalt* en *rhodium*, die isomorfe vervanging der genoemde centraal-atomen *bestaan blijft*, zoodat deze eigenschap der metaalatomen door de dissymmetrie van het molekuul waarin zij optreden, blijkbaar *niet* beïnvloed wordt.

Wij willen ons thans voorstellen, dat eenerzijds het rechtsdraaiende, anderzijds het linksdraaiende *triaethyleen-kobalt-chloride* door omzetting met *zilver-d-tartraat* wordt omgezet in de beide overeenkomstige *chloride-d-tartraten*, — dan zullen de kristalvormen van beide verbindingen *d'd* en *l'd*, welke thans geen spiegelbeelden meer van elkaar zijn, ook *verschillend* zijn. Want onder alle eigenschappen der chemische molekulen is er zeker wel geene zóo onmiddellijk verbonden met de geometrische konfiguratie daarvan, als de kristalvorm. Het is derhalve de bijzondere kontiguratie der *d'*-, resp. *l'-triaethyleen-diamine-kobalti*-radikalen, welke, tegenover de identieke *d-tartraat*-rest in het molekuul, dat verschil in kristalvormen der beide *chloro-d-tartraten* bepaalt.

Wanneer men zich thans in elk dier twee zouten, bij volkomen behoud der aanwezige ruimtelijke kontiguratie van alle radikalen om en bij het centrale *Co*-atoom, dit laatste eenvoudig gesubstitueerd denkt door het, volgens het sub 2) gezegde, volkomen *isomorf*-vervangende *Rho*-atoom, dan volgt hieruit onmiddellijk, dat de thans onstane *Rho*-verbindingen, welke dus eene dissymmetrische konfiguratie hebben, die analoog is aan die der *Co*-verbindingen, waaruit zij ontstonden, — *isomorf* zullen zijn met een der twee genoemde *Co*-verbindingen, n.l. met die van hen, welker konfiguratie dezelfde is, — geheel onafhankelijk van de vraag, in hoeverre de vervanging van *Co* door *Rho* ook eventueel een invloed op de grootte, en zelfs op den zin der optische rotatie, of op die der oplosbaarheid, zal blijken te hebben uitgeoefend. De *chloro-d-tartraten* van *Co*- en *Rho*-komplexen met analoge konfiguratie zullen dus, wat ook hunne optische eigenschappen mogen zijn, en hoe ook hunne oplosbaarheden eventueel mogen verschillen, — kristalvormen moeten bezitten, welke zich tot elkaar zullen verhouden als die van streng-*isomorfe* stoffen.

De kristalvorm van het moeilijkst oplosbare *triaethyleendiamine-kobalti-chloro-tartraat* (+ 5 H_2O) nu blijkt *triklien-pediaal* [1]) te zijn, die van de moeilijkst oplosbare *rhodium*-verbinding, welke volgens Werner hetzelfde kristalwatergehalte zou hebben, *monoklien*, wellicht *sfenodisch*, en zij blijkt bovendien *geheel andere parameters* te bezitten. Van eenige vorm-analogie is zelfs in het geheel geen sprake. Daaruit moet, in

verband met het zoo even gezegde, wel het besluit getrokken worden, dat het komplexe *triaethyleendiamine-rhodium*-ion, dat als radikaal in het bedoelde *chloro-d-tartraat* voorkomt, *niet* analoog gebouwd is aan het overeenkomstige radikaal van het *kobalt-zout*, maar juist de antiloge konfiguratie bezit. Aangezien het uit dit *chloro-d-tartraat* vrijgemaakte *triaethyleendiamine-rhodium-jodide*, en alle andere daaruit bereide zouten bovendien *links*draaiend blijken te zijn, zoo volgt daaruit, — wat trouwens ook wel à priori het meest waarschijnlijk kan heeten, — *dat de konfiguratie van in denzelfden zin draaiende komplexe triaethyleendiamine-ionen, bij de Co-, en bij de Rho-zouten analoog is;* dat m.a.w. de *d-Co*-zouten *dezelfde* konfiguratie der radikalen om het centraal-atoom bezitten, als de *d-Rho*-zouten, en de *l-Co*-zouten dezelfde als de *l-Rho*-zouten. In overeenstemming hiermede leert de direkte analyse dan ook, dat het hier beschrevene *d-chloro-tartraat* niet vijf, maar slechts *vier* molekulen kristalwater bevat, gelijk een zoodanig verschil in kristalwatergehalte bij *niet*-isomorfe zouten dan ook à priori te verwachten was.

§ **16**. Hiermede vervalt de door Werner op vrij willekeurige onderstellingen aan het *Rho* atoom toegeschreven specifieke invloed, voor zooverre die invloed nl. in eene *algeheele omkeering der rotatierichting* van het oorspronkelijke dissymmetrische komplex zou bestaan. De *Cr*-, *Co*-, en *Rho*-houdende komplexen draaien, volgens het zooeven gezegde, alle in *denzelfden* zin; en alleen de *grootte* der rotatie varieeert in de door Werner aangegeven richting. Die rotatie wordt dus blijkbaar in haar karakter hoofdzakelijk bepaald door de ruimtelijke konfiguratie der om het centraal-atoom geplaatste radikalen, en door de bijzondere symmetrie, die aan die rangschikking eigen is. Pas als een faktor van de tweede orde komt de massa, en de chemische natuur van het centraal-atoom daarbij in aanmerking, en wel voornamelijk voorzoover het de veranderingen betreft, die het *bedrag* der rotatie ondergaat, wanneer in de plaats van het eene atoom, een ander, isomorf-vervangend centraal-atoom wordt ingevoerd.

Opmerking verdient het, dat bij de door ons onderzochte kristallen van de optisch-aktieve *triaethyleendiamine-kobalti-*, en *-rhodium-nitraten*, de optredende sfenoïeden bij de gelijkdraaiende zouten, juist tegengesteld teeken hebben: het *links*draaiende *kobalti*-zout heeft het *rechtsche* sfenoïed, terwijl het *links*draaiende *rhodium*-zout juist het *linksche* sfenoïed vertoont. Oppervlakkig zou men hierin een steun voor Werner's zienswijze omtrent de tegengestelde konfiguratie van in gelijken zin draaiende *kobalt*-, en *rhodium*-zouten kunnen zien. Maar toch zou deze konklusie ten eenenmale ongewettigd blijken, als men met

de thans bekende feiten, — hoe schaarsch die ook nog zijn, — rekening houdt. Immers de vraag, in hoeverre de uiterlijke „habitus" der kristallen in verband staat met hunne molekulaire konfiguratie, is voor geene redelijke oplossing vatbaar, omdat die „habitus" een met de *uitwendige*, tijdens de kristallisatie aanwezige omstandigheden, zeer wisselend verschijnsel is. Het is bijv. welbekend, hoe men bij de *K*-, (NH_4)-, *Rb*-, en *Cs-dextro-bitartraten*, die toch ongetwijfeld alle *dezelfde* konfiguratie hebben, naar willekeur de vormen $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ en $\{111\}$ in overheerschende grootte kan doen optreden, al naarmate bijv. aan de oplossingen bepaalde andere zouten (bijv. *natrium-citraat*, enz.) zijn toegevoegd, of de omstandigheden tijdens de kristallisatie gewijzigd worden. Bij deze komplexe zouten, welke bovendien in hooge mate de neiging blijken te hebben, om onder weinig veranderde omstandigheden hun habitus op de meest uiteenloopende en grillige wijze te varieeren, kan derhalve zulk een argument, dat alleen op den uiterlijken habitus betrekking heeft, voor gevolgtrekkingen omtrent de molekulaire konfiguratie weinig waarde hebben, tenzij men er volmaakt zeker van is, dat de zouten onder precies dezelfde omstandigheden uitkristalliseerden, zooals bijv. zulks bij de spontane splitsing van racematen het geval kan zijn, waarbij zij zich in dezelfde moederloog, en gelijktijdig naast elkaar plegen te vormen.

Alles pleit er dus voor, om aan de rechts-, resp. aan de linksdraaiende komplex-zouten van het *kobalt*, de analoge ruimtelijke konfiguratie toe te kennen, als aan de rechts-, resp. linksdraaiende zouten van het *rhodium*. Eene vergelijking van de molekulaire rotatie bij de *bromiden*, *nitraten*, en *jodiden*:

Triaethyleendiamine-Kobalti-Bromide: $[M]_D = \pm 6000°$	*Triaethyleendiamine-Kobalti-Nitraat*: $[M]_D = \pm 4600°$	*Triaethyleendiamine-Kobalti-Jodide*: $[M]_D = \pm 6120°$
Triaethyleendiamine-Rhodium-Bromide: $[M]_D = \pm 3500°$	*Triaethyleendiamine-Rhodium-Nitraat*: $[M]_D = \pm 3600°$	*Triaethyleendiamine-Rhodium-Jodide*: $[M]_D = \pm 3020°$

leert dan, dat de *Co*-zouten, bij veel grootere rotatie-dispersie, tevens *aanzienlijk sterker* draaien dan de overeenkomstige *Rho*-zouten, — een feit, dat uit de zeer verschillende chemische geaardheid van beide isomorf-vervangende elementen, alsmede uit het groote verschil in atoomgewicht (**59** en **103**) alleszins begrijpelijk is. Onderzoekingen over het gedrag van de analoge *Ir*-zouten in dit opzicht, zijn in gang.

Groningen, Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie der Universiteit.

Scheikunde. — De Heer JAEGER biedt eene mededeeling aan: „*Onderzoekingen over* PASTEUR's *Beginsel omtrent het Verband tusschen Molekulaire en Kristallonomische Dissymmetrie.* **IV**. *Racemische en Optisch-Aktieve Komplex-Zouten van het Rhodium-oxaalzuur.*"

§ **1.** In eene vroegere mededeeling is er op gewezen, dat de optisch-aktieve komponenten, waarin, volgens WERNER's beschouwingen, komplexe zouten van het type: $\{Me\,X''_3\}\,Y_n$ onder bepaalde omstandigheden gesplitst kunnen worden, in enkele gevallen wel, in verschillende andere daarentegen niet op aantoonbare wijze de volgens PASTEUR's wet te verwachten, niet-dekbare spiegelbeeldvormen blijken te vertoonen. Tevens werd er op gewezen, dat de molekulaire dissymmetrie in deze gevallen volstrekt niet op eene algeheele ontstentenis van symmetrie-eigenschappen in het molekuul berust, maar op de omstandigheid, dat het komplexe ion in deze gevallen, bij aanvaarding van WERNER's koördinatieve voorstellingen, eene ruimtelijke konfiguratie moet bezitten, aan welke de symmetrie der *trigonaal-trapezoëdrische* klasse moet worden toegekend. Het feit, dat de verwachte hemiedrie der kristalvormen in verscheidene gevallen waarin derivaten van het komplexe *triaethyleendiamine-kobalti*-ion: $\{Co\,(Aeïne)_3\}^{\cdot\cdot\cdot}$ onderzocht werden, *niet* gevonden kon worden, werd toegeschreven aan de omstandigheid, dat de rondom het centrale metaal-atoom geplaatste groepen, hier *chemisch identiek* zijn. Tevens werd opgemerkt, hoe bij zuurstofbevattende zouten, de verwachte enantiomorfie der kristalvormen zich zonder uitzondering op ondubbelzinnige wijze pleegt te openbaren [1]).

Het was van belang, meerdere voorbeelden dezer soort te bestudeeren; en zoo werden voor dat doel in de eerste plaats zulke overeenkomstig gekonstitueerde zouten gekozen, bij welke de zuurstofhoudende groepen, — in den vorm van de radikalen van tweebasische zuren, — onmiddellijk om het centraal-atoom gegroepeerd zijn. Als zoodanig werd de keuze gevestigd op de zouten van het *rhodium-oxaalzuur*, bij welke, gelijk bekend is, de splitsing in optisch-aktieve komponenten mogelijk gebleken is [2]). Een meer in bijzonderheden

---

[1]) F. M. JAEGER, deze Verslagen, **23**. 1268; 1291. (1915); Proceed. Kon. Akad. van Wetensch. **17**. 1217. (1915); **18**. 49. (1915); Zeits. f. Kryst. **55**. 209. (1915).

[2]) A. WERNER, Ber. d. d. Chem. Ges. **47**. 1954. (1914).

tredend onderzoek dezer zouten was ook dààrom gewenscht, omdat er enkele feiten in WERNER's oorspronkelijke verhandeling vermeld worden met betrekking tot de kristallisatie der optisch-aktieve vormen, welke à priori zeer onwaarschijnlijk leken, en die alleszins verdienden opnieuw aan de ervaring getoetst te worden.

Zoo wordt o.a. vermeld, dat de oplossingen van de racemische verbinding onder bepaalde omstandigheden „spontaan" kristallen van beide spiegelbeeldvormen kunnen afzetten, en dat een kristal van den aldus verkregen „aktieven" vorm, bij kamertemperatuur in eene oplossing van het racemische zout verder zou aangroeien, en daarbij in eenige weken zich tot aanzienlijke grootte zou kunnen ontwikkelen. Aangezien wij tijdens het onderzoek vonden, dat de oplosbaarheid der aktieve vormen *grooter* is dan die van het racemische zout; en aangezien de bijgevoegde afbeeldingen der zgn. „enantiomorfe" kristalvormen geen bewijs voor de aanwezigheid van hemiëdrische vlakken leveren, maar daarentegen alleszins den indruk maken van min of meer toevallige groeiingsvormen van de *trikliene*, racemische modifikatie voor te stellen, zoo leek het zeer waarschijnlijk, dat hier eene vergissing heeft plaats gehad, te meer, daar de bovengenoemde feiten theoretisch niet te rijmen zijn. Trouwens WERNER zelf geeft aan, dat de aldus verkregen „enantiomorfe" kristallen, *triklien* zijn. De geldigheid van PASTEUR's wet kan op grond van de door hem aangevoerde gegevens derhalve in dit geval nog geenszins als bewezen gelden. Herhaalde malen werd getracht op de door WERNER aangegeven wijze, n.l. door het bereiden eener verzadigde oplossing van het racemische zout even boven 100° C., snel afkoelen op 90° C., en vervolgens langzaam laten afkoelen op kamertemperatuur, eene spontane splitsing te bereiken. Nimmer ontstond er iets anders dan het *racemische* zout, en wel met zeer sterk wisselenden habitus. Ook de mikroskopisch kleine, bij snel afkoelen der heete oplossing verkregen kristalletjes, bleken *niet* de aktieve vormen te vertegenwoordigen; zij waren rhombische kombinatie's van een prisma, een doma, en de basis, en zijn blijkbaar een bij hoogere temperatuur stabiel, water-armer hydraat van de racemische verbinding. Hoe ook gewijzigd, de proef leverde steeds grootere of kleinere kristalletjes van den laatstgenoemden racemischen vorm. Trouwens, de aanzienlijk grootere oplosbaarheid der aktieve vormen, in vergelijk met die van het racemische zout, bij alle temperaturen tusschen 15° en 100° C., stempelt de racemische verbinding als de stabielere fase ten opzichte van het inaktieve mengsel der beide antipoden. Dientengevolge kàn het door WERNER beschreven experiment nimmer tot eene spontane splitsing voeren,

en zeker is het geheel en al onmogelijk, dat onder deze omstandigheden, een aktief kristal in eene oplossing van het racemaat bij kamertemperatuur verder zou kunnen aangroeien. Uit de bekende, door Bakhuis Roozeboom [1]) gegeven grafische voorstellingen voor het gedrag van zulke splitsbare racematen, kan dit terstond worden afgeleid. Inderdaad bleek het dan ook, dat een kristal van een der optisch-aktieve vormen, in eene verzadigde of zwak overzadigde oplossing van het racemische zout gebracht, *onmiddellijk uiteenvalt, en vervolgens verdwijnt,* terwijl na eenigen tijd uit die oplossingen steeds de *trikliene* kristallen der *racemische* verbinding uitkristalliseeren, die somtijds pediaal (acentrisch) ontwikkeld zijn en daardoor schijnbaar in een met hunne spiegelbeelden niet dekbaren vorm optreden. In alle gevallen waren de oplossingen dezer kristallen optisch-*in*aktief. Er is derhalve wel geen twijfel aan, dat de in Werner's verhandeling afgebeelde kristallen, vervormde trikliene kristallen der racemische verbinding zijn geweest. Het is echter niet duidelijk, hoe de oplossingen dier kristallen dan „optisch aktief" kunnen geweest zijn, althans als er van te voren geen optisch-aktieve entkristallen in de oplossing gebracht zijn geworden.

Merkwaardig is nu voorts, dat de kristalvormen van de optisch-aktieve komponenten juist de symmetrie vertoonen, welke vroeger als kenmerkend voor het komplexe ion zèlf werd afgeleid. Zij zijn inderdaad trigonaal-trapezoëdrisch, en vertoonen in hun uiterlijk veelal sterke overeenkomst met de vormen van sommige rechts- en linksdraaiende *kwarts*-kristallen.

Het racemische zout werd verkregen door in eene oplossing van *kalium-dioxalaat,* goed uitgewasschen, en uit *natrium-rhodium-chlorid* met behulp van natron versch gepraecipiteerd *rhodium-hydroxyde* onder verwarming op te lossen. De splitsing in de komponenten, die zeer tijdroovend is, geschiedde met behulp van het *strychnine*-zout, waaruit het *strychnine* dan later weder als *jodide* verwijderd werd (zie beneden).

§ **2**. Eene oplossing der aktieve zouten, die 3,79°/₀ anhydrisch zout bevat, vertoont in eene laag van 10 c.M. dikte een spektrum, waarin het gansche violette, blauwe, en groene gedeelte ontbreekt, terwijl van de gele stralen slechts een klein gedeelte doorgelaten wordt. Met toename der verdunning gaat eene geringe uitbreiding van het spektraalgebied, waarin de stralen door de oplossingen worden doorgelaten, samen ; en wel in dièn zin, dat daardoor vnl. de gele en groene gedeelten van het spektrum allengs meer zichtbaar

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeits. f. Phys. Chemie, **28**. 494. (1899).

worden. Bij eene 0,5°/₀ oplossing was zelfs een klein gedeelte van het groenblauw zichtbaar. In eene laag van 20 c.M. dikte bleken voor de volgende oplossingen, de grenzen waartusschen het licht niet merkbaar geabsorbeerd werd, ongeveer de volgende te zijn:

Procentgehalte der Oplossing aan anhydrisch zout:	*Grenzen voor het doorgelaten licht (in A.E.) bij 20 c.M. laagdikte*:
10.96	7000—5800
3.79	7000—5700
2.75	7000—5500
1.97	7000—5500
1.09	7000—5100
0.55	7000—4900
0.50	7000—4800

Deze gegevens kunnen bij benadering een indruk geven van de uitbreiding van het gebied der doorgelaten lichtstralen; aan de zijde van het rood is die uitbreiding wellicht tot ca. 7700 A.E. aanwezig, maar kon door de gestelde grenzen der mikrometer-inrichting van den monochromator niet meer nauwkeurig bepaald worden.

Met behulp der zooeven genoemde zeven oplossingen, werd nu het draaiingsvermogen voor de doorgelaten stralen bepaald, op analoge wijze, als zulks vroeger geschiedde.[1]) Het gedrag dezer, oranjerood tot oranjegeel gekleurde oplossingen is allermerkwaardigst, zoodat men bijv. bij het *rechtsche* zout, als men slechts genoegzaam gekoncentreerde oplossingen (bijv. van 20°/₀) bestudeert en daardoor alleen licht van een bepaald spektraalgebied kan onderzoeken, tot de slotsom zou kunnen komen, dat het *links*draaiend is.

De onderstaande gegevens, welke bij de zeven oplossingen in verschillende spectraalgebieden gewonnen werden, en die onder elkaar, voorzoover dat kontroleerbaar was, behoorlijk overeenstemden, mogen, te zamen met de grafische voorstelling in fig. 1, deze eigenaardigheden ten volle duidelijk maken.[2]) De opgegeven waarden voor de specifieke rotatie $[\alpha]$ zijn de gemiddelden van meestal drie of vier verschillende gegevens, en zij zijn steeds berekend voor een gehalte aan anhydrisch zout in 100 gewichtsdeelen der oplossing:

[1]) F. M. Jaeger, deze Verslagen, **23**. 1278, (1915). Proceed. **17**. 1227 (1915).
[2]) A. Werner, loc. cit 1955.

Rotatie-Dispersie van rechtsdraaiend Kaliumrhodiumoxalaat.		
Golflengte in ANGSTRÖM-*Eenheden*:	*Specifieke draaiing in Graden*:	*Molekulaire draaiing in Graden*:
4860	+ 356°	+ 17240
4950	+ 293	+ 14190
5020	+ 253	+ 12250
5100	+ 206	+ 9975
5180	+ 172,1	+ 8335
5260	+ 141,7	+ 6860
5340	+ 114,3	+ 5535
5420	+ 85	+ 4115
5510	+ 67,1	+ 3250
5605	+ 46,4	+ 2250
5700	+ 30,1	+ 1460
5800	+ 16,3	+ 790
5890	+ 6,2	+ 300
5900	+ 5,1	+ 247
5970	0	0
6030	— 4,5	— 218
6140	— 11,5	— 557
6260	— 17	— 823
6380	— 21	— 1017
6520	— 23,5	— 1140
6660	— 25,1	— 1215
6800	— 26	— 1260
6945	— 27,4	— 1330

Hieruit blijkt dus, dat de oplossingen van het rechtsche zout alleen voor de groene en gele stralen werkelijk rechtsdraaiend zijn, daarentegen voor de oranje en roode stralen linksdraaiend.

Voor eene golflengte van 5970 A.E. zijn de oplossingen optisch-*inaktief*; voor deze golflengte, die bovendien voor oplossingen van *verschillende* koncentratie's *identiek* bleek te zijn, is er dus geen aantoonbaar verschil meer tusschen de oplossingen der beide antipoden.

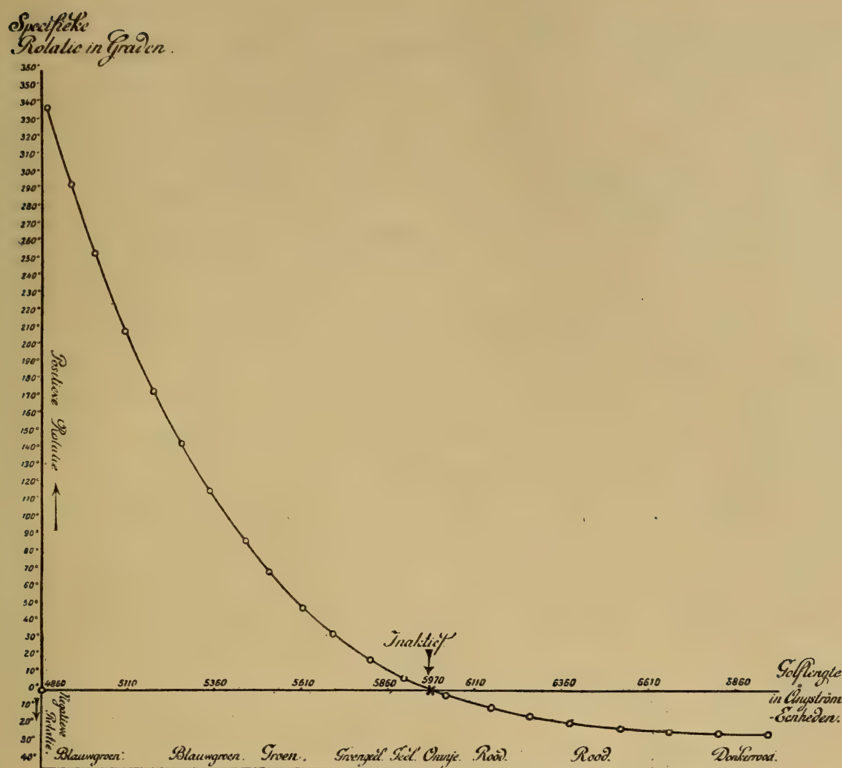


Fig. 1.

Specifieke Rotatie-Dispersie van rechtsch Kalium-Rhodium-Oxalaat.
(De Molekulaire Rotaties zijn 50 maal zoo groot).

Merkwaardig is het, dat de oplossingen bij deze golflengte geen spoor van een absorptie-band vertoonen; de vroeger gemaakte onderstelling, dat de abnormale rotatie-dispersie met het optreden eener selektieve absorptie in verband zou staan, blijkt dus *niet* bewaarheid te worden. Het verschijnsel komt, zooals WERNER aangeeft, bij alle komplexe metaal-oxalaten, die tot dusverre onderzocht zijn: die van het *rhodium*, *chroom*, en *kobalt*, op uitgesproken wijze voor.[1])

[1]) Het verdient de aandacht, dat voor iemand, die de fasen-evenwichten tusschen het racemische zout en de beide antipoden in oplossing, ging bestudeeren onder omstandigheden, waarin alleen licht van de golflengte $\lambda = 5970$ A.E. beschikbaar ware, er *geen* verschil meer zou bestaan tusschen de oplossingen van de *l*- en *d*-komponent, of van mengsels daarvan, aangezien die alle, volgens de waarneming, *in*aktief zijn.

In die omstandigheden is er dus oogenschijnlijk geen verschil meer tusschen dit geval, en dat van *natriumchloraat*; m.a.w. in dit singuliere punt vermindert het aantal komponenten met één. Echter dient daarbij bedacht te worden, dat zulks maar geldt voor éene bepaalde temperatuur, daar $[\alpha]$ eene funktie is van de temperatuur. Voor golflengten, iets grooter of iets kleiner dan 5970 A.E., is het systeem weer een driekomponentenstelsel, met eene omkeering van de rol, die *d*- en *l*-komponent daarin vervullen.

Ten slotte kan nog opgemerkt worden, dat de zouten slechts in zeer geringe mate de neiging tot autoracemisatie vertoonen; ook na langer verhitten op het waterbad bleek eene noemenswaardige vermindering van het oorspronkelijke draaiingsvermogen niet te hebben plaats gegrepen. Wel worden de zouten door water ietwat gehydrolyseerd. Door sterkere verhitting, en ook door zeer langdurige inwerking van het violette licht, worden zij langzaam ontleed, onder afzetting van een zwart poeder (*Rho*?), en van wat rhodiumhydroxyde.

§ **3. I.** Racemisch Kaliumrhodiumoxalaat (+ 4½ H_2O).

Deze verbinding kristalliseert in groote, meestal afgeplatte, granaatroode en sterk glanzende, volkomen doorzichtige kristallen. De habitus is zeer wisselend, en enkele der meest voorkomende vormen zijn in fig. 2 *a*—*c* weergegeven. Veelal is de uiterlijke vorm sterk onsymmetrisch (fig. 2*c*); in dat geval worden wel individuën aangetroffen, die als oogenschijnlijk enantiomorf beschouwd kunnen worden. Echter is de stof zeer waarschijnlijk holoëdrisch, zoodat men hier slechts met een bijzonderen groeïingsvorm te doen heeft.

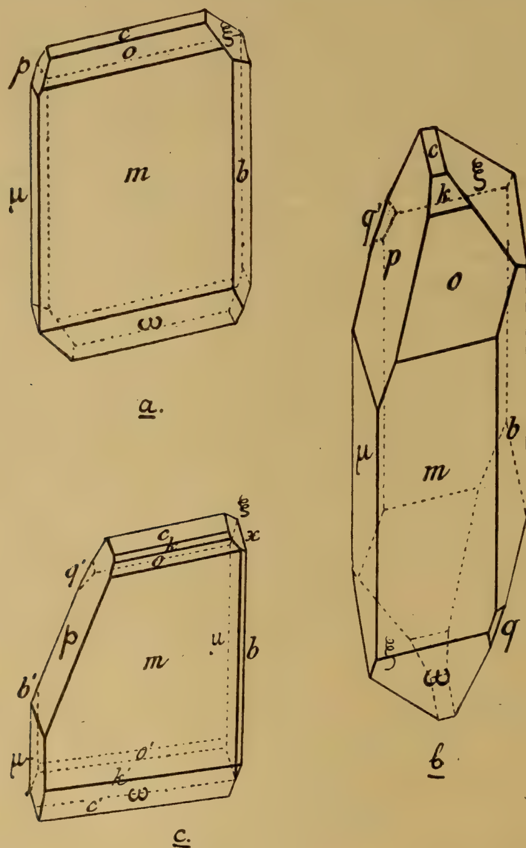


Fig. 2.

De kristallen zijn identiek met die, welke door DUFET[1]) gemeten zijn, en verschillen daarvan alleen in habitus, daar DUFET's kristallen juist den vorm $\mu = \{1\bar{1}0\}$ in overheerschende groote vertoonden.

Triklien - pinakoïdaal.

$a : b : c = 1,0732 : 1 : 1,0316.$

$A = 92°45\frac{1}{2}'$	$\alpha = 98°10\frac{2}{3}'$
$B = 102\ \ 4\frac{1}{3}$	$\beta = 104\ 17\frac{1}{3}$
$C = 67\ 24\frac{1}{2}$	$\gamma = 66\ 11\frac{2}{3}$

Waargenomen vormen: $m = \{110\}$, sterk glanzend en vóorheerschend; $\mu = \{1\bar{1}0\}$, smaller, doch eveneens goed reflekteerend; $b = \{010\}$, meestal iets breeder dan μ; $\omega = \{11\bar{1}\}$, breed, en scherpe reflexen leverend; $\xi = \{1\bar{1}\bar{2}\}$, goed ontwikkeld en sterk glanzend; $p = \{1\bar{1}1\}$, meestal kleiner, doch soms veel grooter dan ξ, en uitstekend reflekteerend; $c = \{001\}$, gewoonlijk zeer smal, somtijds wat breeder; $o = \{111\}$, breed en onberispelijke spiegelbeelden gevend; $x = \{\bar{1}11\}$, klein en glanzend, vaak ontbrekend; $k = \{112\}$, meestal ontbrekend, soms zeer smal, een enkele maal breed ontwikkeld; $q = \{02\bar{1}\}$, zeer klein, doch goed meetbaar.

Hoekwaarden:		*Gemeten*:	*Berekend*:
$m : b$	$= (110) : (010) =$*	54° 10′	—
$m : \mu$	$= (110) : (1\bar{1}0) =$*	93 3	—
$m : \omega$	$= (110) : (11\bar{1}) =$*	45 24½	—
$b : \omega$	$= (010) : (11\bar{1}) =$*	61 48	—
$\mu : \omega$	$= (1\bar{1}0) : (11\bar{1}) =$*	96 34½	—
$c : b$	$= (001) : (010) =$	87 15	87° 14½′
$b' : \mu$	$= (0\bar{1}0) : (1\bar{1}0) =$	32 45	32 45½
$m : p$	$= (110) : (1\bar{1}1) =$	86 18	86 23
$\omega : c'$	$= (11\bar{1}) : (00\bar{1}) =$	57 50½	57 40
$m : \xi$	$= (110) : (\bar{1}12) =$	77 33	77 35
$c : \mu$	$= (00\bar{1}) : (1\bar{1}0) =$	95 11	95 19
$\mu : \xi$	$= (1\bar{1}0) : (\bar{1}15) =$	51 20	51 24
$o : c$	$= (111) : (001) =$	42 14	42 14
$m : o$	$= (110) : (111) =$	34 31	34 35
$b' : \xi$	$= (0\bar{1}0) : (1\bar{1}\bar{2}) =$	51 25	51 25
$\omega : \xi$	$= (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{2}) =$	70 8	70 7
$\xi : x$	$= (\bar{1}12) : (\bar{1}11) =$	20 47	20 45
$x : \mu'$	$= (\bar{1}11) : (\bar{1}10) =$	30 40	30 40
$\mu : o'$	$= (1\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	88 59	89 1
$b : o$	$= (010) : (111) =$	64 19	64 24
$o : p$	$= (111) : (1\bar{1}1) =$	68 35	68 38

[1]) H. DUFET, Bull. de la Soc. Minér. **12**. 466. (1889); zie ook: E. LEIDIÉ, Ann. de Chim. et Phys. (6). **17**. 307. (1889).

Hoekwaarden:	*Gemeten:*	*Berekend:*
$\mu : p = (1\bar{1}0) : (1\bar{1}1) =$	27 58	28 4
$c' : \xi = (00\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{2}) =$	43 59	43 55
$c : p = (001) : (1\bar{1}1) =$	57 4	57 10
$c : k = (001) : (112) =$	27 4	26 56
$k : o = (112) : (111) =$	15 10	15 18
$b : k = (010) : (112) =$	714 3	71 56
$b : q = (010) : (02\bar{1}) =$	25 4	25 $3^1/_2$
$c' : q = (00\bar{1}) : (02\bar{1}) =$	67 $41^1/_2$	67 42

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

De kristallen zijn dichroïtisch: op {110} voor trillingen, die 60° met de ribbe $m : \mu$ maken, oranjegeel; voor zulke loodrecht daarop, roodoranje.

Op (110) maakt eene uitdoovingsrichting een hoek van 31° met de ribbe $\mu : m$; het optisch assenvlak is bijna parallel aan de ribbe $\omega : m$.

§ **4**. Door omzetten van het racemisch zout in het overeenkomstige *strychnine*-zout, en gefraktioneerde kristallisatie, werd het oxalaat in zijne beide antipoden gesplitst. Het *d-rhodium*-zout levert n.l. een moeilijker oplosbaar *strychnine*-zout, dan het *l*-zout.

Door behandeling met *joodkalium*, kan al het strychnine als moeilijk oplosbaar *strychnine-jodide* worden afgesplitst, en kunnen aldus de optisch aktieve kaliumzouten worden gewonnen. Het is niet gemakkelijk, het linksche zout aldus te winnen, aangezien er steeds *strychnine-d-oxalaat* met het overeenkomstige *l*-oxalaat mee gaat, en de laatste moederloogen dus, nevens het linksche zout, steeds het racemische afzetten. Bovendien wordt de opbrengst door de hydrolyse van het *strychnine*-zout bij het indampen der moederloog nog verminderd.

Tenslotte werden echter van beide antipoden voldoende hoeveelheden verkregen. De kristallografische beschrijving dezer zouten volgt hieronder.

§ **5**. **II.** Rechtsdraaiend Kaliumrhodiumoxalaat (+ $1H_2O$).

Prachtige, somtijds verscheiden ccm. in volume metende kristallen, sterk glanzend, bloedrood, en volkomen doorzichtig. Hun habitus is met de omstandigheden der kristallisatie sterk wisselend; door de talrijke en zeer grillige vervormingen, is de interpretatie der metingen soms buitengewoon moeilijk.

Enkele der meest voorkomende gedaanten zijn in fig. 3*a*—*b* afgebeeld.

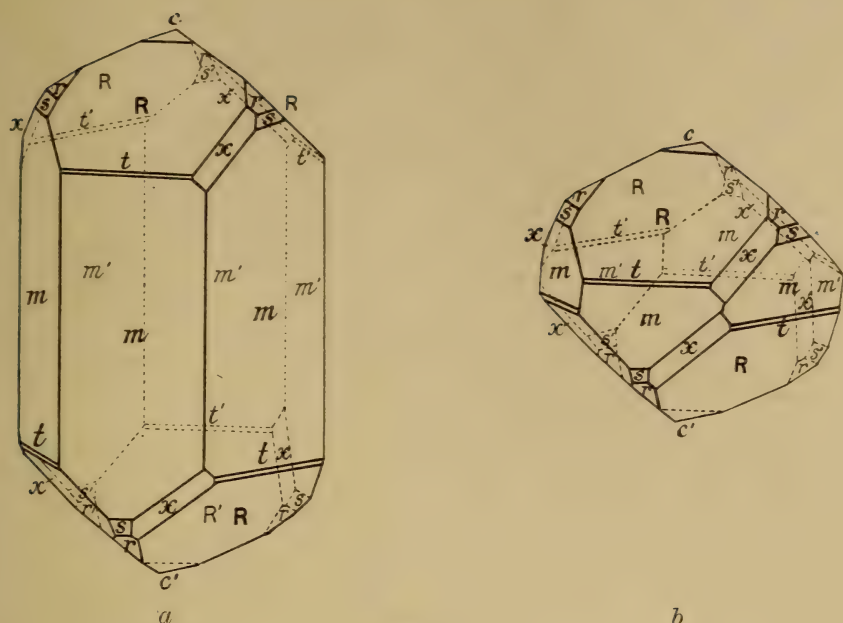


Fig. 3.

Trigonaal-trapezoëdrisch.

$a : c = 1 : 0{,}8938$ (Bravais); $\alpha = 100°38'$ (Miller).

Waargenomen vormen [1]):

$R = \{10\bar{1}1\}$ $[100]$, altijd aanwezig, en steeds met goed ontwikkelde vlakken; $c = \{0001\}$ $[111]$, eveneens altijd voorhanden, somtijds zeer klein, doch meestal goed ontwikkeld; $r = \{01\bar{1}1\}$ $[22\bar{1}]$, en $s =$ $= \{02\bar{2}1\}$ $[11\bar{1}]$, zelden ontbrekend, goed reflekteerend, doch veel kleiner dan R; $t = [20\bar{2}1\}$ $[5\bar{1}\bar{1}]$, vaak ontbrekend, en steeds zeer smal en lichtzwak; $m = \{10\bar{1}0\}$ $[2\bar{1}\bar{1}]$, altijd aanwezig, soms met kleine vlakken, meestal met goed ontwikkelde vlakken, en somtijds vóórheerschend; $x = \{22\bar{4}1\}$ $[71\bar{5}]$, als rechtsche, positieve, trigonale bipyramide, welke soms ontbreekt, doch in enkele gevallen vlakken vertoont, die wel $^1/_2$ of $^2/_3$ van die van R kunnen zijn. In alle gevallen zijn de vlakken van dezen vorm zéér ongelijk ontwikkeld.

De habitus is somtijds analoog aan dien van kwartskristallen (fig. 3*a*), veelal meer rhomboëdrisch (fig. 3*b*), en sterk vervormd; een enkele keer was r wat sterker ontwikkeld, waardoor een ietwat meer *hexa*gonale habitus ontstaat. Geene duidelijke splijtbaarheid werd gevonden. Op $\{10\bar{1}0\}$ soms onsymmetrische etsfiguurtjes, in den vorm van trapezia.

---

[1]) De symbolen binnen [ ] zijn Miller'sche symbolen, met betrekking tot een assenstelsel waarbij de poolribben van R als koördinaat-assen genomen zijn.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$R:R = (\bar{1}101):(10\bar{1}1) =$*	76°55′	—
$c:R = (0001):(10\bar{1}1) =$	45 59	45°54¼′
$c:r = (0001):(01\bar{1}1) =$	45 58	45 54¼
$r:s = (01\bar{1}1):(02\bar{2}1) =$	18 25	18 15
$s:m = (02\bar{2}1):(01\bar{1}0) =$	25 31	25 51
$m:R = (01\bar{1}0):(10\bar{1}1) =$	68 54½	68 57⅓
$m:t = (01\bar{1}0):(02\bar{2}\bar{1}) =$	25 43	25 51
$s:R = (02\bar{2}1):(10\bar{1}1) =$	51 14	51 12
$r:R = (10\bar{1}1):(01\bar{1}1) =$	42 8	42 5⅓
$R:m = (10\bar{1}1):(10\bar{1}0) =$	44 5	44 5¾
$x:m = (22\bar{4}1):(10\bar{1}0) =$	40 55½	40 54¼
$x:R = (22\bar{4}1):(01\bar{1}1) =$	77 58	78 17
$m:x = (01\bar{1}0):(22\bar{4}1) =$	40 55½	40 54⅓
$x:R = (22\bar{4}1):(10\bar{1}1) =$	28 2	28 3
$x:r = (22\bar{4}1):(01\bar{1}1) =$	28 2	28 3
$c:x = (0001):(22\bar{4}1) =$	60 48	60 46½
$x:x = (22\bar{4}1):(22\bar{4}\bar{1}) =$	58 24	58 23

Vergroeiingen komen voor van telkens twee kristallen, waarbij de trigonale assen van beide elkaar loodrecht snijden, ~~en~~ het eene kristal om zulk eene as over 180° gedraaid is.

De kristallen zijn duidelijk dichroïtisch: voor trillingen parallel aan de richting der c-as, op $\{10\bar{1}0\}$ oranje, voor zulke loodrecht daarop, bloedrood.

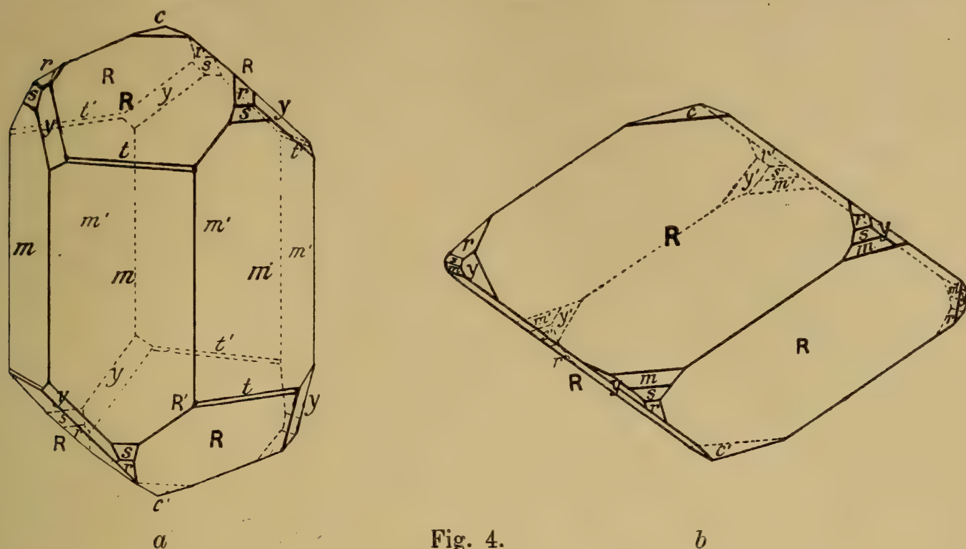
Plaatjes parallel $\{0001\}$ geslepen, vertoonen in konvergent gepolariseerd licht het interferentie-beeld van een éénassig kristal zonder cirkulairpolarisatie: de armen van het zwarte kruis loopen regelmatig tot het midden door. Het karakter der dubbele breking is negatief voor alle kleuren, en aanzienlijk; voor *Na*-licht is $n_o = 1{,}6052$; $n_e = 1{,}5804$. De grootte der dubbelbreking is dus 0,025.

Bij nadere beschouwing, en wel bij zeer sterke vergrooting van het assenbeeld, blijkt dit laatste eigenlijk *twee*assig te zijn, met uiterst kleinen schijnbaren assenhoek, en met het assenvlak loodrecht op een der ribben $c:r$. Ofschoon derhalve de kristallen geen merkbaar draaiingsvermogen bezitten, zoo is het toch wel waarschijnlijk, dat zij pseudosymmetrische vergroeiingen van lamellen van lagere symmetrie (monokliene of trikliene) vertegenwoordigen.

§ 6. Linksdraaiend Kalium-rhodiumoxalaat ($+ 1 H_2O$).

Uit het meer oplosbare strychninezout, hetwelk uit de laatste moederloogen gewonnen wordt, kan het kaliumzout, gemengd met wat racemische verbinding, met behulp van joodkalium verkregen

worden. Eerst kristalliseert het racemische zout, dat minder oplosbaar is dan het aktieve, uit in den vorm weergegeven in fig. **2**.



a Fig. 4. *b*

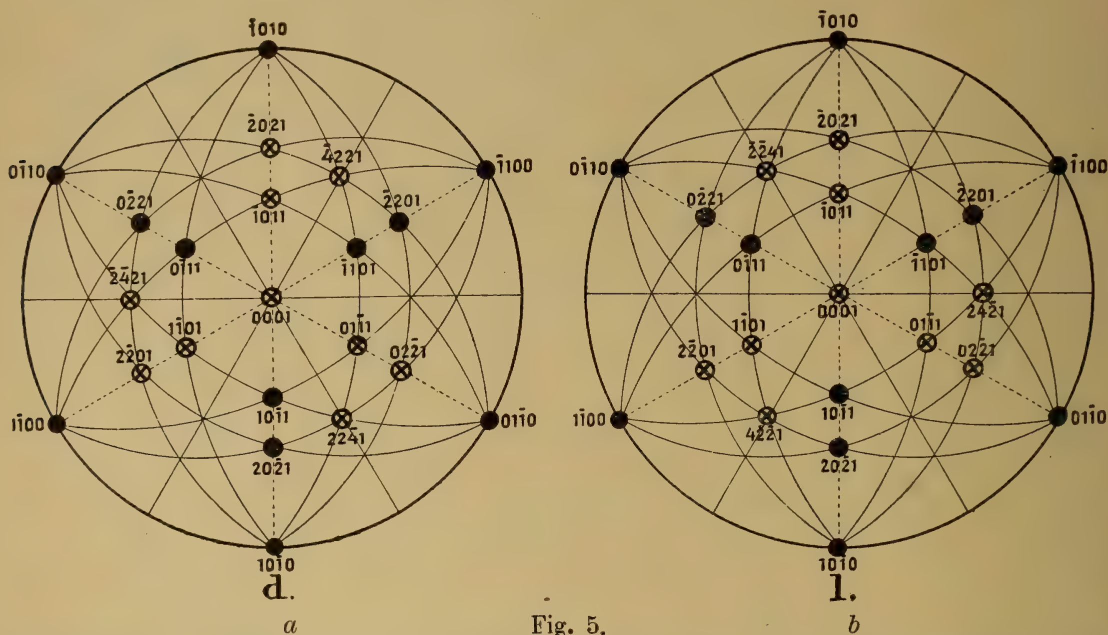
Vervolgens kristalliseert het linksdraaiende zout uit in prachtige, granaatroode, platte kristallen.

Meestal is de habitus die van fig. 4*a*, met afplatting volgens twee evenwijdige rhomboëdervlakken, waarvan er een vaak hol en geknikt is. Soms kan men ook de kristallen van fig. 4*b* verkrijgen. Beide vormen worden ook bij het rechtsdraaiende zout aangetroffen, en de beide antipoden verschillen alleen dàärin, dat de linksdraaiende kristallen eene *linksche* trigonale bipyramide $y = \{4\overline{22}1\}$ $[7\overline{51}]$ vertoonen, waar de rechtsdraaiende eene *rechtsche* bipyramide $x = \{22\overline{41}\}$ $[7\overline{15}]$ bezaten. Overigens zijn alle hoekwaarden dezelfde als voor het rechtsdraaiende zout werd opgegeven, zooals uit enkele gegevens moge blijken:

	Gemeten:	*Berekend*:
$R:R = (\bar{1}101):(10\overline{11}) =^*$	77° 0′	—
$c:R = (0001):(10\overline{11}) =$	46 1	45°54′
$c:r = (0001):(01\overline{11}) =$	45 52	45 54
$r:s = (01\overline{11}):(0\overline{22}1) =$	18 3	18 15
$s:m = (0\overline{22}1):(01\overline{10}) =$	26 0	25 51
$m:t = (01\overline{10}):(02\overline{21}) =$	26 1	25 51
$y:m = (4\overline{22}1):(10\overline{10}) =$	40 58	40 54
$y:r = (4\overline{22}1):(\overline{11}01) =$	28 0	28 2
$y:R = (4\overline{22}1):(\overline{11}0\bar{1}) =$	78 8	78 17

Zoowel de geometrische als de optische eigenschappen komen, op

de zooeven gemelde bijzonderheid na, volkomen overeen. Er is geen twijfel aan of beide aktieve zouten kristalliseeren in niet-dekbare spiegelbeelden, welke kristallen echter zelf geen merkbaar tegengesteld draaiingsvermogen vertoonen. De stereografische projektie's van de rechts- en linksdraaiende kristallen zijn in fig. 5*a* en 5*b*, ter nadere beoordeeling van het algemeene zone-verband, nog afzonderlijk weergegeven.



a Fig. 5. *b*

Stereografische Projektie der Vormen van rechts- en linksdraaiend Kalium rhodium-oxalaat ($+ 1 H_2O$).

Uit een en ander blijkt dus wel, dat in het gegeven geval het beginsel van Pasteur in vollen omvang bewaarheid is, en dat nevens de enorm sterke optische aktiviteit der oplossingen, ook eene niet-dekbare hemiëdrie der kristalvormen kan worden vastgesteld. Deze laatste komt echter nog maar alleen tot uiting door eene enkele trigonale bipyramide, niet eens, zooals bij het *kwarts,* door ware trapezoëder-vlakken, — een feit, dat wel weder in verband zal staan met het gemis aan chemisch kontrast tusschen de dissymmetrisch gerangschikte substituenten.

Tenslotte mag nog vermeld worden, dat eene oplossing van deze zouten, na gedurende drie dagen in het licht, en zelfs in het zonlicht te hebben gestaan, geen spoor van fotochemische ontleding vertoonde. Daarentegen werd de stof, in water opgelost, en in kwartsvaten gedurende eenige uren met het licht eener kwartslamp bestraald, merkbaar ontleed, waarbij zich metallisch *rhodium* tegen den wand van het kwarts-apparaat, als een zwarten spiegel, afzette,

en koolzuurgas vrijgemaakt werd. Aangezien het violette en blauwe licht, zooals wij zagen, door de oplossingen volledig wordt geabsorbeerd, is de betrekkelijk snelle fotochemische ontleding onder den invloed van stralen met kleiner golflengte, overeenkomstig DRAPER's wet, alleszins begrijpelijk.

§ **7**. Door behandeling eener oplossing van *kaliumrhodiumoxalaat* met *zilvernitraat,* wordt het *zilver*zout: $\{Rho\,(C_2O_4)_3\}\,Ag_3$ als een in de koude weinig oplosbaar, in warm water meer oplosbaar, hoogrood gekleurde verbinding verkregen, welke in lange naalden kristalliseert.

Zoowel hieruit, als uit het *kalium*zout zelve kan door dubbele omzetting met eene oplossing van *triaethyleendiamine rhodium-chloride,* het komplexe zout: $\{Rho\,(Aeïne)_3\}\,\{Rho\,(C_2O_4)\}_3$, d.i. het *triaethyleendiamine-rhodium-rhodiumoxalaat,* als een licht tot oranjegeel, kristallijn praecipitaat worden verkregen, dat in alle oplosmiddelen, zooals te verwachten was, nagenoeg onoplosbaar is. Door kombinatie van de *racemisch* en *optische-aktieve* ionen, zijn tenslotte de volgende negen verschillende verbindingen te verkrijgen:

$\{r\text{-}Rho\,(Aeïne)_3\}\,\{r\text{-}Rho\,(C_2O_4)_3\}$; $\{r\text{-}Rho\,(Aeïne)_3\}\,\{d\text{-}Rho\,(C_2O_4)_3\}$;
$\{r\text{-}Rho\,(Aeïne)_3\}\,\{l\text{-}Rho\,(C_2O_4)_3\}$; $\{d\text{-}Rho\,(Aeïne)_4\}\,\{r\text{-}Rho\,(C_2O_4)_3\}$;
$\{l\text{-}Rho\,(Aeïne)_3\}\,\{r\text{-}Rho\,(C_2O_4)\}_3$; $\{d\text{-}Rho\,(Aeïne)_3\}\,\{d\text{-}Rho\,(C_2O_4)_3\}$;
$\{l\text{-}Rho\,(Aeïne)_3\}\,\{l\text{-}Rho\,(C_2O_4)\}_3$; $\{d\text{-}Rho\,(Aeïne)_3\}\,\{l\text{-}Rho\,(C_2O_4)_3\}$;
en $\{l\text{-}Rho\,(Aeïne)_3\}\,\{d\text{-}Rho\,(C_2O_4)_3\}$.

§ **8**. Voorts mogen hier nog de metingen medegedeeld worden, verricht aan het *kaliumrhodiummalonaat*: $K_3\{Rho(C_3H_2O_4)_3\} + 3H_2O$, welke nieuwe verbinding op analoge wijze als het *oxalaat* werd verkregen, en waarmede thans proefnemingen verricht worden, die tot de splitsing in optische antipoden zullen moeten leiden. Tenslotte is hier nog het *kalium-iridium-oxalaat*: $K_3\,\{Ir\,(C_2O_4)_3\} + 4\frac{1}{2}\,H_2O$ beschreven, waarmede thans ook splitsingsproeven in gang zijn. De hierop betrekking hebbende gegevens leveren een nieuw bewijs voor de volledige *isomorfie* tusschen de komplexe *Rho*- en de *Ir*-verbindingen van analoge konstitutie.

§ **9**. RACEMISCH KALIUM-RHODIUM-MALONAAT.

Formule: $\{Rho\,(C_3H_2O_4)_3\}\,K_3 + 3H_2O$.

De verbinding werd bereid door versch gepraecipiteerd en goed uitgewasschen *rhodiumhydroxyde* langdurig te koken met eene sterke oplossing van een overmaat *kaliumbimalonaat,* waaraan wat vrij *malonzuur* wordt toegevoegd. Het oplossen geschiedt eerst na zeer

lang verhitten; bovendien wordt het zout gemakkelijker gehydrolyseerd dan het overeenkomstige *oxalaat.* De verbinding bevat 9,32°/₀ water, overeenkomende met een gehalte van 3 H_2O.

Het zout kristalliseert uit water in dunne, zeshoekig begrensde, oranjeroode plaatjes, soms in wat dikkere kristalletjes, die echter dezelfde vormen vertoonen. De kristallen vertoonen niet onaanzienlijke slingeringen der overeenkomstige hoekwaarden.

Monoklien-primatisch.

$a:b:c = 1{,}2309:1:1{,}0783$; $\beta = 86°36'$.

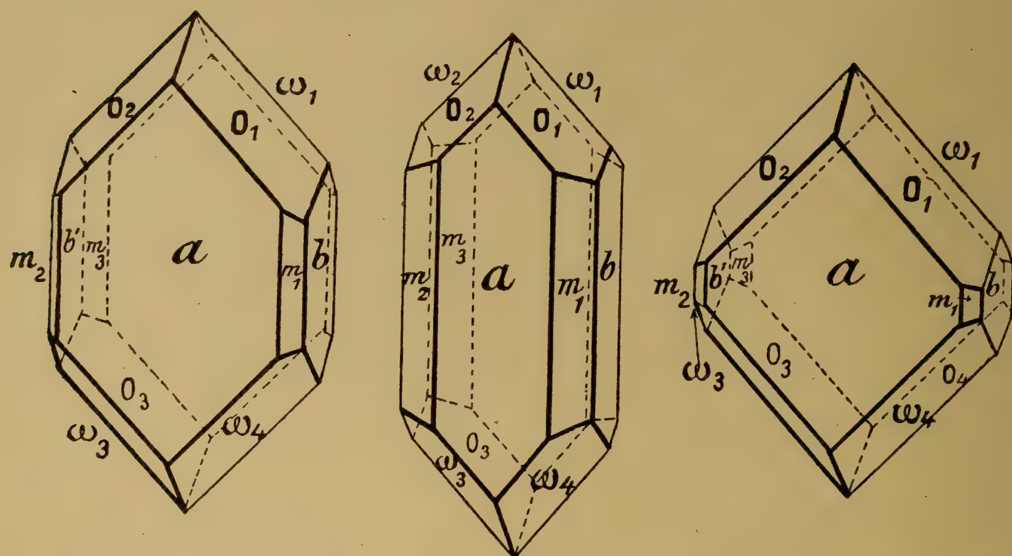


Fig. 6.
Racemisch Kalium-Rhodium-Malonaat.

Waargenomen vormen: $a = \{100\}$, steeds voorheerschend, en sterk glanzend; $o = \{111\}$ en $\omega = \{\bar{1}11\}$, meestal even breed ontwikkeld, soms o veel breeder dan ω, en scherpe reflexen gevend; $m = \{210\}$, grooter of kleiner, goed spiegelend; $b = \{010\}$, meestal smal, soms ontbrekend, een enkele maal breeder dan m. De habitus is plaatvormig naar a, met geringe strekking in de richting der c-as.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$b:o = (010):(111) =$*	51°48'	—
$a:o = (100):(111) =$*	57 30	—
$w:a' = (\bar{1}11):(\bar{1}00) =$*	60 55	—
$a:m = (100):(210) =$	31 32	31°34'
$m:b = (210):(010) =$	58 28	58 26
$o\ o = (111):(1\bar{1}1) =$	76 15	76 24
$o:\omega = (111:(\bar{1}11) =$	61 40	61 35
$\omega:\omega = (\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}11) =$	79 20	79 44
$b:\omega = (010):(\bar{1}11) =$	50 25	50 8

Geene duidelijke splijtbaarheid werd gevonden. Op {100} werden etsfiguurtjes waargenomen in den vorm van gelijkbeenige driehoeken; hunne symmetrie is in overeenstemming met die der monoklien-prismatische klasse. Opgemerkt kan worden, dat de kristallen slechts zwak dichroïtisch zijn. Het optisch assenvlak is {010}, éene optische as is onder sterke helling met {100}, aan den rand van het gezichtsveld waarneembaar. De geneigde dispersie is zwak, met $\varrho > v$; het karakter der dubbelbreking is negatief.

§ **10.** Racemisch Kalium-Iridium-Oxalaat ($+ 4\frac{1}{2} H_2O$).

De verbinding werd verkregen door oplossen van versch gepraecipiteerd iridiumhydroxyd: $Ir(OH)_3$ in oxaalzuur. Deze oplossing geschiedt zeer langzaam, en alleen door gedurende 30 uren zoolang aan een terugvloeikoeler te koken, totdat de vloeistof een zuiver gele kleur heeft aangenomen. Men neutraliseert dan met kalium-carbonaat, en laat bij kamertemperatuur verdampen [1]). Naast veel kaliumoxalaat, zetten zich oranje-kleurige kristallen van het iridium-zout af, welke uitgezocht, gereinigd, en eenige malen uit water omgekristalliseerd worden.

Uit water kristalliseert het zout in fraaie, oranje kristallen, die zeer glanzend zijn en goede metingen mogelijk maken.

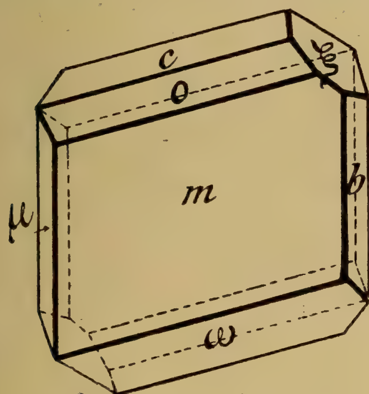


Fig. 7.
Racemisch Kalium-Iridium-Oxalaat.

Triklien-pinakoïdaal.

$a : b : c = 1{,}0771 : 1 : 1{,}0405$;

$A = 93° 22\frac{1}{2}'$. $\alpha = 98° 38\frac{1}{2}'$.
$B = 101° 36\frac{3}{4}'$. $\beta = 104° 3'$.
$C = 67° 27'$. $\gamma = 66° 9\frac{1}{2}'$.

Waargenomen vormen: $m = \{110\}$ voorheerschend, veel breeder dan $\mu = \{1\bar{1}0\}$, en $b = \{010\}$; de verticaalzone vertoont nogal eens slingeringen der hoekwaarden, en meervoudige reflexen; $c = \{001\}$, smaller dan μ, doch sterk glanzend; $o = \{111\}$, iets breeder dan c, en $\omega = \{\bar{1}\bar{1}1\}$, veel breeder dan o, en alle drie vormen uitstekende spiegelbeelden leverend; $\xi = \{\bar{1}12\}$, groot en sterk glanzend. De habitus is afgeplat volgens m; meestal zijn de aldus gevormde plaatvormige kristallen vrij dik.

[1]) Verg. C. Gialdini, Rend. Acad. Linc. Roma (5a). **16.** II. 551. (1907); de kristallen werden gemeten door F. Zambonini, zie Zeits. f. Kryst. u. Min. **47.** 621 (1910); die ook hunne isomorfie met de overeenkomstige *rhodium*-verbinding vaststelde. Echter geeft hij eene andere opstelling aan de kristal-individuen dan de hier aangenomene.

Hoekwaarden:	*Gemeten*: (JAEGER):	(ZAMBONINI):	*Berekend*:
$m:b = (110):(010) =$*	53°54′	53° 59′	—
$m:\omega = (110):(11\bar{1}) =$*	45 33	45 30	—
$b:\mu = (0\bar{1}0):(1\bar{1}0) =$*	32 40	32 37	—
$c:\mu = (00\bar{1}):(1\bar{1}0) =$*	94 40	94 38	—
$c:m = (001):(110) =$*	76 40	—	—
$m:\mu = (110):(1\bar{1}0) =$	93 20	93 24	93°26′
$\mu:\omega = (1\bar{1}0):(11\bar{1}) =$	96 25	96 18	96 30$^1/_3$
$c:\xi = (00\bar{1}):(1\bar{1}2) =$	43 42	—	43 59
$m:o = (110):(111) =$	34 38	—	34 20
$c:o = (001):(111) =$	42 20	—	42 20
$c:\omega = (00\bar{1}):(11\bar{1}) =$	57 46	56(?)46	57 46
$m:\xi = (110):(\bar{1}12) =$	78 13	—	77 59
$\omega:\xi = (11\bar{1}):(11\bar{2}) =$	70 17	70 16	70 13
$\mu:\xi = (1\bar{1}0):(\bar{1}12) =$	50 58	50 51	51 45
$a:\mu = (100):(1\bar{1}0) =$	—	—	34 47
$a:m = (100):(110) =$	—	—	58 39

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

Overal scheeve uitdooving. De kristallen zijn sterk dichroïtisch; op *m* geel en oranje, analoog aan de *rhodium*-verbinding.

Aan de volledige *isomorfie* met het *Rho*-zout is niet te twijfelen. Het door COPAUX onderzochte *kobalti*-zout is eveneens triklien-pinakoïdaal, maar, wegens verschil in kristalwatergehalte, waarschijnlijk niet direkt isomorf met de beide andere zouten. Nader onderzoek wordt ingesteld omtrent de mogelijkheid, om de overeenkomstige verbinding ook bij het *kobalti*-zout te verkrijgen.

Over de proefnemingen die verricht worden om het beschreven *kalium-rhodiummalonaat,* en het *kalium-iridium-oxalaat* in hunne optische antipoden te splitsen, zal later uitvoeriger bericht worden.

Groningen. *Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie der Rijks-Universiteit.*

Scheikunde. — De Heer F. M. JAEGER biedt een mededeeling aan over: „*Twee Gekristalliseerde, isomere d-Fructose-Penta-acetaten*".

§ **1.** Voor negen jaren [1]) werd door mij het kristallografisch karakter beschreven van een *d-Fructose-Tetra-acetaat* (Smpt.: 132° C.), hetwelk door den heer D. H. BRAUNS bereid was. De verbinding was monoklien-sfenoïdisch, met de parameters: $a:b:c = 1,3463:1:1,5733$, en $\beta = 52°12'$. Eenigen tijd geleden gelukte het HUDSON en BRAUNS [2]), om twee isomere *d-Fructose-Penta-acetaten* te verkrijgen, waarvan de onderlinge vorm-analogie eene zeer uitgesprokene is, zooals uit het volgende blijken moge. Beide penta-acetaten hebben dezelfde ringvormige atoom-kombinatie in hunne molekulen, zooals blijkt uit het feit, dat ze beide uit *d-Fructose-tetra-acetaat* te verkrijgen zijn, en wel de α-verbinding met behulp van $ZnCl_2$ en *azijnzuur-anhydride*, de β-verbinding met behulp van sterk *zwavelzuur* en *azijnzuur-anhydride*.

§ **2. I.** *α-d*-FRUCTOSE-PENTA-ACETAAT.

De verbinding smelt bij 70° C.; hare specifieke rotatie bij 20° C. is: $[\alpha]_D = + 34°,75$ in eene oplossing in chloroform. Zij smaakt zwak bitter, en kristalliseert uit een mengsel van alkohol en chloroform in de prismatische kristallen, welke in fig. 1 afgebeeld zijn.

Rhombisch-bisfenoïdisch.

$a:b:c = 0,4946:1:0,3349$

Waargenomen vormen: $m = \{110\}$, voorheerschend, en $b = \{010\}$, aanzienlijk smaller. De prisma-zône is slecht gebouwd en de hoekwaarden slingeren hierin nogal sterk. Voorts: $q = \{011\}$, groot en glanzend; $\omega = \{111\}$, klein en glanzend; $s = \{021\}$, klein, en wat matter. De habitus is gestrekt naar de c-as.

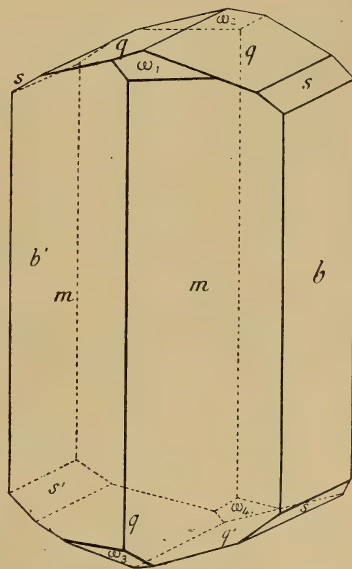


Fig. 1.
α-d-Fructose-Penta-acetaat.

---

[1]) F. M. JAEGER, Versl. der Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, **16**. 577. (1908); Proceed. id. **10**. 563. (1908); Zeits. f. Krystall. u. Miner. **45**. 539. (1908).

[2]) C. S. HUDSON and D. H. BRAUNS, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**. 1283, 2736. (1915).

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$m:m = (110) : (1\bar{1}0) =$	* 52°38′	—
$q:q = (011) : (0\bar{1}1) =$	* 37 2	—
$m:b = (110) : (010) =$	63 41	63°41′
$q:b = (011) : (010) =$	71 29	71 27
$\omega:b = (111) : (010) =$	74 23	74 30
$\omega:m = (111) : (110) =$	52 59	52 56
$\omega:q = (111) : (011) =$	32 28	32 42
$\omega:m = (111) : (\bar{1}10) =$	68 42	68 33
$s:q = (021) : (011) =$	15 7	15 18
$s:m = (021) : (110) =$	75 44	75 43
$m:q = (110) : (21\bar{1}) =$	81 57	81 54½

Onvolkomen splijtbaar volgens {110}.

Op *m* is de uitdooving normaal met betrekking tot de richting der *c*-as.

§ 3. II. *β-d*-Fructose-Penta-acetaat.

Deze isomere verbinding smelt bij 109° C., hare specifieke rotatie is bij 20° C. : $[\alpha]_D = -120°,9$ in chloroform, en $-105°,5$ in benzol.

De hier beschreven kristallen werden verkregen uit eene oplossing in

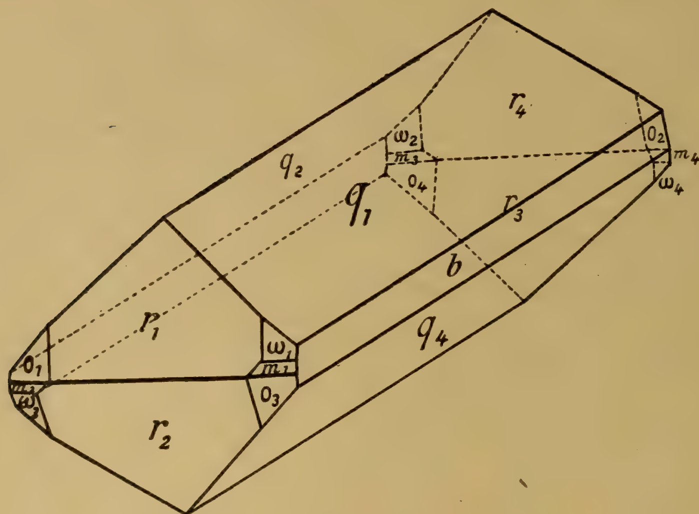


Fig. 2.
β-d-Fructose-Penta-acetaat.

aether; uit benzol kristalliseert de stof met één molekuul kristal-benzol.

Kleurlooze, goedgebouwde, prismatische kristallen, welke een zwak bitteren smaak hebben.

Rhombisch-bisfenoïdisch.

$a : b : c = 0,4941 : 1 : 0,9094,$

Waargenomen vormen: $q = \{011\}$, sterk voorheerschend, doch slecht spiegelend; $b = \{010\}$, smaller, doch veel beter spiegelend; $r = \{101\}$,

groot en zeer glanzend; $\omega = \{111\}$, klein, doch goede reflexen leverend; $o = \{1\bar{1}1\}$, grooter dan ω, maar matter; $m = \{110\}$, zeer smal, scherpe reflexen gevend. De habitus is gesteld naar de a-as.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$b:q = (010) : (011) =$ *	47°43′	—
$r:r = (101) : (10\bar{1}) =$ *	57 2	—
$q:q = (011) : (0\bar{1}1) =$	84 34	84°34′
$q:r = (01\bar{1}) : (10\bar{1}) =$	69 16	69 19
$r:m = (10\bar{1}) : (1\bar{1}0) =$	37 58	38 1
$m:q = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}1) =$	72 36	72 39½
$q:o = (01\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	53 49	53 41½
$o:o = (1\bar{1}1) : (11\bar{1}) =$	72 22	72 37
$\omega:m = (111) : (110) =$	25 54	25 57
$m:o = (110) : (11\bar{1}) =$	25 59	25 57
$b:o = (010) : (11\bar{1}) =$	66 39	66 32
$b:\omega = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}1) =$	66 31	66 32
$o:\omega = (1\bar{1}1) : (11\bar{1}) =$	23 24	23 28
$b:m = (010) : (110) =$	63 55	63 42⅓

Volkomen splijtbaar parallel $\{011\}$.

Het optische assenvlak is $\{100\}$; waarschijnlijk is de c-as eerste bissectrix.

§ **4**. Uit deze metingen volgt, dat beide verbindingen *dezelfde symmetrie*, en binnen de waarnemingsfouten, *dezelfde parameter-verhouding* $a:b$ bezitten, nl.: 0,4944. Dit is eene soort van kristallografische relatie, welke veelal bij polymorfe modifikatie's eener zelfde stof wordt aangetroffen [1]). De gelijkheid van de ringstruktuur in beide molekulen, maakt het waarschijnlijk, dat deze parameter-verhouding $a:b$ door de aanwezigheid van genoemden atoomcyclus bepaald wordt. In alle gevallen van dimorfie, waarin tot dusverre zulk eene analogie in de waarde van één der parameter-verhoudingen bij beide modifikatie's gevonden werd, is merkwaardigerwijze *geen* reversibele overgang tusschen beide modifikatie's vastgesteld kunnen worden (*monotropie*). Ook bij de α- en β-Penta-acetyl-fructosen blijkt zulk eene reversibiliteit, volgens Hudson's en Braun's onderzoek, niet aanwezig. Een en ander leidt tot het vermoeden, dat in de hier beschouwde gevallen geene gewone polymorfie aanwezig is, maar dat de verschillen tusschen beide modifikatie' in laatste instantie toch op eene ware *chemische isomerie* berusten, waarbij een groot deel van het atoom-komplex in beide soorten van molekulen onveranderd blijft.

Groningen, Labor. voor Anorgan. en Fysische Chem. der Univ.

[1]) F. M. Jaeger, Zeits. f. Kryst. u. Miner. **40**. 131. (1905): aldus bij α en β-1-3-4 *Dinitro-diaethyl-aniline*, α- en β-*Benzylphtalimide* (ibid. **40**. 371. (1905), bij α- en β-*Manniet*, (Groth's Chem. Kryst. **III**. 431. (1910).

Scheikunde. — De Heer JAEGER biedt eene mededeeling aan, mede namens den Heer R. T. A. MEES, over: „*Komplexe zouten van het Ferri-malonzuur.*"

§ **1**. Voor bepaalde doeleinden, welke in verband staan met de in gang zijnde onderzoekingen omtrent het beginsel van PASTEUR, was het noodig, optisch-aktieve komplexe zouten van het driewaardige *ijzer* met radikalen van *twee*-basische organische zuren te bereiden.

Zulke komplexe zouten zijn van *oxaalzuur* reeds lang bekend; van het *malonzuur* werden er enkele door SCHOLZ bereid [1]) op eene niet zeer gelukkige wijze. De gegevens van dezen auteur betreffende het watergehalte dezer komplexe zouten stemmen bovendien *niet* overeen met de onze. Er is hier dan ook sprake van verschillende reeksen van hydraten, zooals in het volgende blijken zal. Voorts bleek het, dat ook van het *tartronzuur*, en van enkele der *gesubstitueerde tartronzuren* zulke komplexe zouten verkregen kunnen worden, waarover later door ons mededeeling zal worden gedaan.

§ **2**. De pogingen door ons verricht, om de optisch-aktieve komponenten dezer racemische komplexe zouten te verkrijgen, hebben noch bij het *oxaalzuur*, noch bij het *malonzuur*, tot een positief resultaat geleid.

Bij de *malonaten* werd de splitsing beproefd met behulp van de *strychnine-*, *brucine-*, en *cinchonine*-zouten. De laatste leverden dikstrooperige oplossingen, welke niet kristalliseeren. De *strychnine-*, en *brucine-ferri-malonaten* kristalliseeren in kleine, groengele kristalletjes, doch leverden na gefraktioneerde kristallisatie en verwijdering der alkaloied-resten, geene optisch aktieve oplossingen. Het *tri-strychnine-zout*, dat volgens analyse de samenstelling: $\{Fe(C_3H_2O_4)_3\}Str_3 + 6\,H_2O$ had, vertoonde eene draaiing, ongeveer overeenkomend met die van de hoeveelheid *strychnine* daarin aanwezig. Het daaruit met KJ afgescheiden K-zout was geheel inaktief, waarschijnlijk door eene uiterst snel intredende racemisatie. Pogingen, om deze te voorkomen door in sterk aceton-houdende oplossingen, en in zeer snel tempo te werken, leverden geen beter resultaat, en dergelijke ervaringen werden opgedaan met het *brucine*-zout.

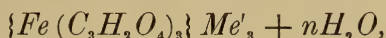
---

[1]) A. SCHOLZ, Monatshefte f. Chemie **29**. 439. (1908).

Evenzoo werd het *tri-strychnine-ferri-oxalaat* bereid, waaraan volgens de analyse de formule: $\{Fe(C_2O_4)_3\} Str_3 + 2 H_2O$ toekomt, en werd getracht dit door gefraktioneerde kristallisatie te splitsen. Het resultaat bleek steeds negatief te zijn, en hetzelfde was het geval met de achtereenvolgens bereide zouten: *Diammonium-strychnine-ferri-oxalaat, diammonium-chinine-ferri-oxalaat, diammonium-cinchonine-ferrioxalaat,* en *diammonium-morphine-ferri-oxalaat.* Slechts uit de oplossing van het *strychnine*-zout werd eene groengekleurde verbinding verkregen, welke echter geene andere aktiviteit vertoonde, dan eene die beantwoordt aan de hoeveelheid van de in het zout aanwezige hoeveelheid *strychnine.*

Ook de overeenkomstige zouten van het *hydroxylamine* leverden geen positief resultaat bij dergelijke splitsings-proeven.

§ **3.** In het volgende worden daarom alleen de *racemische* zouten van het type:



$$\{Fe(C_3H_2O_4)_3\} Me'_3 + nH_2O,$$

beschreven, waarin Me' achtereenvolgens K, (NH_4), Na, Rb, Cs, en Tl is. Het *Ba*-zout kon eveneens verkregen worden, waaruit dan weer allerlei andere zouten door behandeling met oplosbare sulfaten te verkrijgen zijn. Het *Na*-zout kristalliseert slecht, en is daarom hier niet beschreven.

Uit warme oplossingen worden veelal *licht*groene zouten verkregen, die *rhombisch* zijn, en met $1 H_2O$ kristalliseeren, — *niet* met $2 H_2O$, zooals door Scholz [1]) aangegeven wordt. Het overeenkomstige *K*-zout kristalliseert slecht, en de resultaten der metingen daaraan, die in elk geval op eene duidelijke isomorfie met de overige zouten van dit type schijnen te wijzen, zijn daarom niet in bijzonderheden weergegeven.

Het meest gewone *K*-zout daarentegen is een *triklien* zout, dat met $4 H_2O$ kristalliseert. Van het *Rb*-zout werden, behalve in zeldzame gevallen *rhombische* kristallen, die waarschijnlijk met $1 H_2O$ kristalliseeren, ook *trikliene* verkregen, die donkerder van kleur waren, en eveneens $1 H_2O$ bevatten, doch slecht meetbaar zijn. Er schijnen dus al minstens *drie* reeksen van hydraten: rhombische en trikliene met $1 H_2O$, en trikliene met $4 H_2O$ te bestaan. Daarentegen werden de kristallen met $2 H_2O$, welke door Scholz genoemd worden, in geen geval aangetroffen. Een systematisch onderzoek naar de hier mogelijkerwijze optredende hydraten en hunne evenwichten, is zeer wenschelijk.

De zouten kunnen bereid worden, door aan de sterke oplossingen

[1]) A. Scholz, loco cit. p. 443. 445.

der *alkali-malonaten*, de berekende hoeveelheid vrij *malonzuur* toe te voegen, op het waterbad te verhitten, en vervolgens in de warmte versch gepraecipiteerd en goed uitgewasschen *ferri-hydroxyde,* dat uit de berekende hoeveelheid *ferri-sulfaat* bereid was, onder omroeren daarin op te lossen. De fraai groene oplossingen geven na indampen op het waterbad, kristallen van de hier beschreven zouten.

§ 4. Kalium-Ferri-Malonaat.

Prachtige, licht smaragdgroene, meestal afgeplatte, zeer groote glanzende en volkomen doorzichtige kristallen. Zij zijn fraai gebouwd, doch vertoonen in de prisma-zône en in die van het klino-doma veelal hoekslingeringen tot $\frac{1}{2}°$. Bij analyse bleek de samenstelling (13,1 % H_2O; 10,3 % Fe) te zijn: $K_3 \{ Fe(C_3H_2O_4)_3 \} + 4 H_2O$. Het zout bevat dus 2 H_2O méér dan door Scholz [1]) wordt aangegeven.

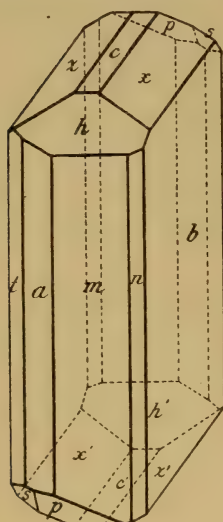


Fig. 1.
Kalium-Ferri-Malonaat
(+ 4 H_2O).

Triklien-pinakoïdaal.

$a : b : c = 0{,}4924 : 1 : 0{,}4897.$

$A = 96°33'$	$\alpha = 98°\ 5'$
$B = 103°43'$	$\beta = 104°30'$
$C = 84°41'$	$\gamma = 82°52\frac{1}{2}'$

Waargenomen vormen: $b = \{010\}$, breed en glanzend; $m = \{110\}$, en $a = \{100\}$, ongeveer even breed; $p = \{120\}$, wat smaller dan m; $t = \{1\bar{1}0\}$, smal, doch goed spiegelend; $o = \{111\}$, en $q = \{011\}$, goed ontwikkeld, en evenals $r = \{\bar{1}01\}$, uitstekende spiegelbeelden leverend; $c = \{001\}$, klein; $s = \{0\bar{2}1\}$, goed ontwikkeld; $\omega = \{\bar{1}11\}$, als smalle afstomping der ribbe $r:b$. De habitus is gestrekt naar de c-as, en meestal wat afgeplat naar b.

Hoekwaarden:		*Gemeten*:	*Berekend*:
$a:b$	$= (100):(010)$	=* 95°19′	—
$b:c$	$= (010):(001)$	=* 83 27	—
$c:a$	$= (001):(100)$	=* 76 17	—
$a:m$	$= (100):(110)$	=* 26 39	—
$b:q$	$= (010):(011)$	=* 59 13	—
$b:m$	$= (010):(110)$	= 68 40	68°40′
$c:q$	$= (001):(011)$	= 24 14	24 14
$b:p$	$= (010):(120)$	= 48 16	48 6⅓
$p:m$	$= (120):(110)$	= 20 34	20 33⅔
$a:t$	$= (100):(1\bar{1}0)$	= 25 0	25 7
$t:b'$	$= (1\bar{1}0):(0\bar{1}0)$	= 59 43	59 34

[1]) A. Scholz, Monatshefte f. Chemie, **29**. 445. (1908).

		Gemeten:	Berekend:
$c:s$	$=(001):(0\bar{2}1)=$	47 30	47 $36^1/_3$
$s:b'$	$=(0\bar{2}1):(0\bar{1}0)=$	48 59	48 $56^2/_3$
$b:\omega$	$=(010)\ (\bar{1}11)=$	60 36	60 36
$\omega:r$	$=(\bar{1}11):(\bar{1}01)=$	20 5	20 10
$r:b'$	$=(\bar{1}01):(0\bar{1}0)=$	99 20	99 14
$m:r$	$=(110):(10\bar{1})=$	59 59	60 0
$r:q$	$=(\bar{1}01):(011)=$	52 38	52 45
$q:m$	$=(011):(\bar{1}\bar{1}0)=$	67 14	67 $15^1/_2$
$b:o$	$=(010):(111)=$	72 26	72 17
$a:q$	$=(100):(011)=$	80 26	80 24
$q:o$	$=(011):(111)=$	36 32	36 31
$o:a$	$=(111):(100)=$	43 44	43 53
$a':\omega$	$=(\bar{1}00):(\bar{1}11)=$	54 42	54 $58^1/_2$
$\omega:q$	$=(\bar{1}11):(011)=$	44 42	44 $37^1/_2$
$c:o$	$=(001):(111)=$	38 32	38 $20^1/_2$
$o:m$	$=(111):(110)=$	35 34	35 $48^1/_2$
$m:c$	$=(110):(001)=$	74 16	74 9
$p:q$	$=(120):(011)=$	60 18	60 22
$a:r$	$=(100):(10\bar{1})=$	51 59	52 $3^1/_2$
$r:c$	$=(\bar{1}01):(001)=$	51 48	51 $39^1/_2$

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

Duidelijke dichroïtisch: op $\{010\}$ voor trillingen parallel de c-as groen, voor zulke loodrecht daarop, geel. Op p en m is dit dichroïsme weinig uitgesproken.

Op b en m is de uitdoovingshoek cirka 27°, op p 44° ten opzichte van de vertikaal-as. Het optische assenvlak maakt op $\{010\}$ een hoek van ongeveer 21° met de ribbe $b:q$.

Ammonium-Ferri-Malonaat.



$\{Fe(C_3H_2O_4)_3\}(NH_4)_3 + 1\ H_2O.$

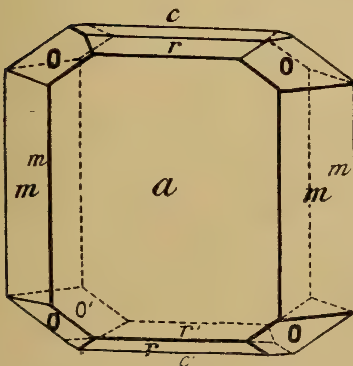


Fig. 2.
Ammonium-Ferri-Malonaat.

Lichtgroene, platte, zeer glanzende kristalletjes.

Rhombisch-bipyramidaal.

$a:b:c = 0{,}9407:1:0{,}6860.$

Waargenomen vormen: $a=\{100\}$, voorheerschend, scherpe reflexen leverend; $m=\{110\}$, goed ontwikkeld en uiterst glanzend; $o=\{111\}$, goed ontwikkeld, en evenals $r=\{102\}$, scherpe reflexen gevend; $s=\{101\}$, en $c=\{001\}$, zeer smal en lichtzwak.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$a:m = (100):(110) =$*	43°15′	—
$a:o = (100):(111) =$*	58 59	—
$o:o = (111):(\bar{1}11) =$	62 5	62° 3′
$m:m = (110):(\bar{1}10) =$	93 31	93 30
$a:s = (100):(101) =$	54 0	53 54
$s:r = (101):(102) =$	15 53	16 4
$a:r = (100):(102) =$	69 52	69 58
$r:c = (102):(001) =$	20 8	20 2
$r:o = (102):(111) =$	32 33	32 48
$m:o = (110):(111) =$	44 59	44 58
$c:o = (001):(111) =$	45 2	45 2
$o:o = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	57 52	58 0
$o:s = (111):(101) =$	28 56	29 0
$m:o = (\bar{1}\bar{1}0):(\bar{1}11) =$	92 30	92 28½

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

De lichtgroene kristallen zijn duidelijk dichroïtisch: op {100} voor trillingen parallel aan de *c*-as licht groengeel, voor zulke loodrecht daarop lichtgroen. Het optische assenvlak is {001}, met de *a*-as als eerste middellijn, waarschijnlijk van positief karakter. De dubbelbreking is zwak; de schijnbare assenhoek is zeer klein.

Rubidium-Ferri-Malonaat.



$\{Fe(C_3H_2O_4)_3\}Rb_3 + 1\,H_2O.$ [1]

Lichtgroene, ruitvormig begrensde kristallen.

Rhombisch-bipyramidaal.

$a:b:c = 0{,}9442:1:0{,}6985.$

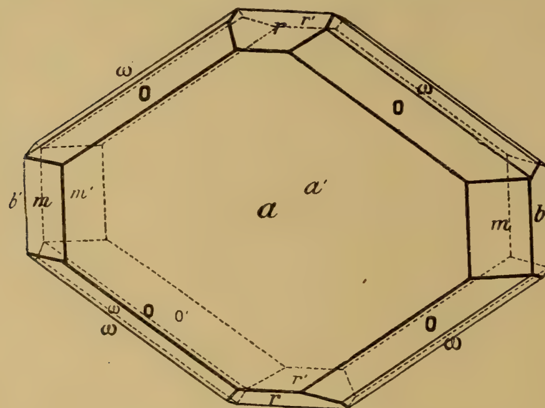


Fig. 3. Rubidium-Ferri-Malonaat. (+ 1 H_2O).

[1]) Het watergehalte is toegekend uit hoofde van de isomorfie met de andere zouten. De analyse-getallen, met het slechte en slechts in kleine hoeveelheid beschikbare zout verkregen, waren onbevredigend.

Waargenomen vormen: $a = \{100\}$, sterk voorheerschend en goed glanzend; $o = \{111\}$, en $r = \{102\}$, goed ontwikkeld en scherpe reflexen gevend; $m = \{110\}$, goed spiegelend; $b = \{010\}$, en $\omega = \{122\}$, smal, doch goed meetbaar; $x = \{112\}$ klein, en vaak ontbrekend.

Hoekwaarden:		*Gemeten*:	*Berekend*:
$a:o$	$=(100):(111)$ =*	58°46′	—
$o:o$	$=(111):(\bar{1}\bar{1}1)$ =*	58 38	—
$o:\omega$	$=(111):(122)$ =	14 14	14°22′
$\omega:r$	$=(122):(102)$ =	33 22	33 14½
$a:m$	$=(100):(110)$ =	43 20	43 21½
$m:b$	$=(110):(010)$ =	46 40	46 40½
$a:r$	$=(100):(102)$ =	69 48	69 42
$r:r$	$=(100):(\bar{1}92)$ =	40 24	40 36
$o:x$	$=(111):(112)$ =	18 46	18 32
$\omega:\omega$	$=(122):(\bar{1}22)$ =	34 0	33 44

Geen duidelijke splijtbaarheid.

Duidelijk dichroïtisch: op $\{100\}$ voor trillingen parallel aan de c-as geelwit, voor zulke loodrecht daarop lichtgroen. Het optisch assenvlak is $\{001\}$, met de a-as als eerste bissectrix. De schijnbare assenhoek is zeer klein.

Van het *trikliene* *Rb*-zout met $1\,H_2O$ konden tot dusverre geen kristallen verkregen worden, die voor genoegzaam nauwkeurige metingen geschikt waren.

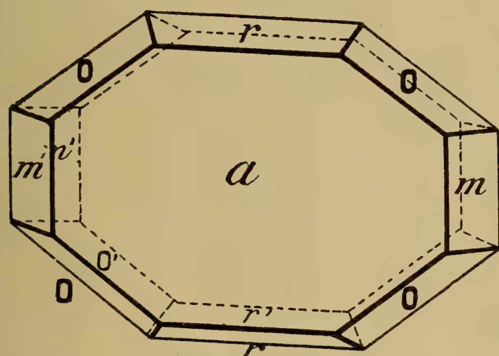


Fig. 4.
Caesium-Ferri-Malonaat.

CAESIUM-FERRI-MALONAAT.



$\{Fe\,(C_3H_2O_4)_3\}\,Cs_3 + 1\,H_2O.$

Lichtgroene, ruitvormig begrensde kristalletjes.

Rhombisch-bipyramidaal

a : b : c = 0,9548 : 1 : 0,7089.

Waargenomen vormen: $a = \{100\}$, voorheerschend en goede reflexen leverend; $o = \{122\}$ goede spiegelbeelden gevend, en evenals $r = \{102\}$ vrij breed; $m = \{110\}$, smaller en kleiner dan r; $b = \{010\}$, smal, doch goed meetbaar.

Hoekwaarden:		*Gemeten*:	*Berekend*:
$a:o$	$=(100):(122)$ =*	73° 9	—
$a:r$	$=(100):(102)$ =*	69 38	—
$o:o$	$=(122):(\bar{1}22)$ =	33 42	33°42′
$r:r$	$=(102):(\bar{1}22)$ =	40 46	40 44
$a:m$	$=(100):(110)$ =	43 48	43 40½

14

	Gemeten:	Berekend:
$m:b = (110):(010) =$	46 12	46 19½
$o:r = (122):(102) =$	33 28	33 36
$o:o = (122):(1\bar{2}2) =$	66 56	67 0
$o:b = (122):(010) =$	56 30	56 24

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

De kristallen zijn dichroïtisch: op {100} voor trillingen parallel aan de c-as licht groengeel, voor zulke loodrecht daarop lichtgroen. Het optische assenvlak is {001}; de schijnbare optische assenhoek is klein, en de a-as is de eerste middellijn. De dubbelbreking is zwak.

Thallo-ferri-malonaat.



$\{Fe(C_3H_2O_4)_3\}\, Tl_3 + 1\, H_2O.$

Fraaie, lichtgroene, platte kristallen met rechthoekige begrenzing.

Rhombisch-bipyramidaal.

$a : b : c = 0{,}9615 : 1 : 0{,}7050.$

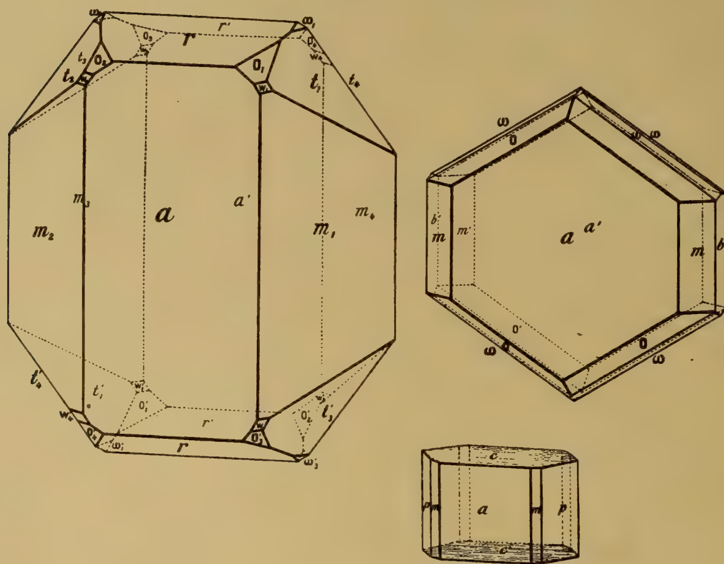


Fig. 5.
Thallo-Ferri-Malonaat.

Waargenomen vormen: $a = \{100\}$, vóórheerschend en zeer glanzend; $r = \{102\}$, groot en glanzend; $c = \{001\}$, meestal slechts aangeduid, soms echter goed ontwikkeld, en dan parallel $c:a$ gestreept; $m = \{110\}$, meestal goed ontwikkeld, en zeer glanzend, soms smal, terwijl dan $p = \{120\}$ die meestal ontbreekt, veel breeder is dan m, doch zeer veel doffer; $o_1 = \{111\}$, goed ontwikkeld; $t = 121\}$, eveneens goed ontwikkeld, en glanzend; $w = \{221\}$, zeer veel kleiner dan o, doch scherpe reflexen leverend; $\omega = \{122\}$, zeer smal, goed meetbaar echter; $b = \{010\}$, zeer smal.

Hoekwaarden:		*Gemeten*:	*Berekend*:
$a:r$	$= (100):(102) =^*$	69 52′	—
$a:o$	$= (100):(111) =^*$	59 4	—
$r:r$	$= (102):(\bar{1}02) =$	40 16	40°16′
$o:\omega$	$= (111):(122) =$	14 6	14 15
$\omega:\omega$	$= (122):(\bar{1}22) =$	33 37	33 22
$a:w$	$= (100):(221) =$	49 40	49 41½
$w:t$	$= (221):(121) =$	17 5	17 19½
$a:t$	$= (100):(121) =$	66 58	67 1
$a:p$	$= (100):(120) =$	62 40	62 31½
$a:m$	$= (100):(110) =$	43 50	43 52½
$m:m$	$= (100):(\bar{1}10) =$	92 20	92 15
$m:p$	$= (110):(120) =$	18 50	18 39
$m:b$	$= (110):(010) =$	46 10	46 7½
$o:r$	$= (111):(102) =$	33 4	33 6

Geene duidelijke splijtbaarheid.

De kristallen zijn merkbaar dichroitisch: op {100} voor trillingen parallel de c-as geelgroen, voor zulke loodrecht daarop lichtgroen. Het optisch assenvlak is {001}, met de a-as als eerste bissectrix van positief karakter. De schijnbare assenhoek is zeer klein.

Thallo-Malonaat.



$C_3H_2O_4Tl_2$.

Uit water omgekritalliseerd, zet zich het zout, dat volgens de analyse *watervrij* is (79,93°/₀ *Tl*; ber. 80°/₀), af in den vorm van zeer groote, zeer doorzichtige kristallen. De verbinding is sterk oplosbaar, en de kristallisatie treedt pas in na aanzienlijke oververzadiging.

Monoklien-prismatisch.

$a:b:c = 0{,}5707:1:1{,}0833$; $\beta = 81°30\frac{1}{3}'$

Waargenomen Vormen: $c = \{001\}$, zeer glanzend; $b = \{010\}$, geeft zeer scherpe reflexen: evenzoo $m = \{110\}$ en $o = \{111\}$; $s = \{\bar{1}01\}$, smal en veelal slecht meetbaar; $r = \{102\}$, een vorm, die niet goed meetbaar is, daar de vlakken steeds óf hol, óf sterk gekromd zijn. Behalve de in de figuur weergegeven

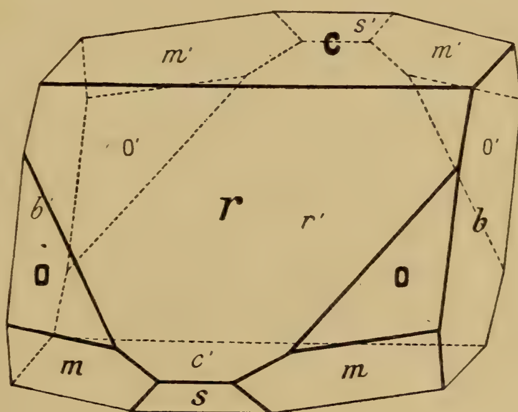


fig. 6.
Anhydrisch Thallo-Malonaat.

kristallen, komen ook plaatvormige kristallen voor, bij welke $b = \{010\}$ vóorheerscht.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$c:m = (001):(110) =$ *	82°36¼′	—
$b:m = (010):(110) =$ *	60 33½	—
$c:o = (001):(111) =$ *	59 21¾	—
$m:m = (110):(\bar{1}10) =$	58 53	58°53′
$o:o = (111):(\bar{1}11) =$	50 28	50 29
$b:o = (010):(111) =$	64 46	54 45½
$o:m = (111):(110) =$	23 14½	23 14½
$m:s = (110):(10\bar{1}) =$	40 49	40 42
$c:s = (001):(\bar{1}01) =$	69 1	69 1½

Zeer volkomen splijtbaar naar {001}.

Volgen HAUSHOFER [1]) kristalliseert het *kalium*-zout met 1 mol H_2O, en eveneens monoklien, zonder erkenbare vormverwantschap met het hier beschreven *thallium*-zout. ($a:b:c = 1{,}4945:1:0{,}9174$, en $\beta = 61°15'$).

---

[1]) K. HAUSHOFER, Zeits. f. Kryst. u. Miner **6**. 120 (1881).

Scheikunde. — De Heer JAEGER biedt, mede namens den Heer J. KAHN, eene mededeeling aan: *„Over enkele isomere, komplexe cis- en trans-Diaethyleendiamine-Zouten van het Kobalt en over het Triaethyleendiamine-Zink-Chloride".*

§ **1**. Overeenkomstig WERNER's opvattingen omtrent den ruimtelijken bouw der anorganische zouten, welke het komplexe radikaal $\{MeX'_6\}$ bevatten, zijn er van de verbindingen met ionen van het type $\left(Me \begin{matrix} Y'_2 \\ X'_4 \end{matrix}\right)$, twee isomeren mogelijk, welke als *cis*-, resp. *trans*-verbindingen worden onderscheiden. Als de zes koördinatie-plaatsen rondom het centraal-atoom als de hoekpunten van een regelmatigen oktaëder gerangschikt gedacht worden, dan zijn de beide substituenten Y' in de *cis* verbindingen zoo dicht mogelijk bij elkaar gelegen, in de *trans*-verbindingen daarentegen zoover mogelijk van elkaar verwijderd, daar ze aan de tegenovergestelde uiteinden van eene oktaëder-as geplaatst zijn.

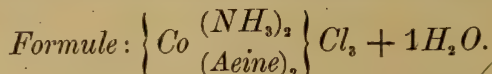
Wanneer in de hier bedoelde komplexe zouten, de vier koördinatieplaatsen X'_4, door *twee* bivalente radikalen: X''_2 worden ingenomen, dan is het gemakkelijk in te zien, dat de ruimtelijke konfiguratie der *cis*-derivaten de *axiale* symmetrie der groep C_2 heeft, de heteropolaire, tweetallige symmetrie-as dezer komplexe ionen verbindt nl. het midden der oktaëder-ribbe $Y'\ Y'$ met het midden der daaraan evenwijdige ribbe. Derhalve komt de symmetrie dezer ionen overeen met die der *monoklien-sfenoïdische* klasse in de kristalkunde. Evenals dáár, beantwoordt dus aan elke zoodanige konfiguratie een *niet*-dekbaar spiegelbeeld, aangezien het atoomkomplex *alleen axiale symmetrie* bezit. De *cis*-verbindingen van het type $\left(Me \begin{matrix} Y'_2 \\ X''_2 \end{matrix}\right)$ moeten derhalve als *racemische,* in tegengesteld draaiende antipoden splitsbare, verbindingen worden beschouwd. Deze splitsbaarheid is door WERNER voor verscheidene dezer zouten proefondervindelijk bewezen.

De *trans*-verbindingen van hetzelfde type $\left(Me \begin{matrix} Y'_2 \\ X''_2 \end{matrix}\right)$ daarentegen hebben de symmetrie der groep D_2^H; hunne konfiguratie is dus

identiek met haar spiegelbeeld, en zij kunnen derhalve *niet* in antipoden gesplitst worden [1]).

In het volgende worden enkele dezer splitsbare en onsplitsbare isomeren beschreven.

§ 2. Racemisch cis-Diamino-diaethyleendiamine-Kobalti-Chloride.



Formule: $\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ (Aeine)_2 \end{matrix} \right\} Cl_3 + 1 H_2O.$

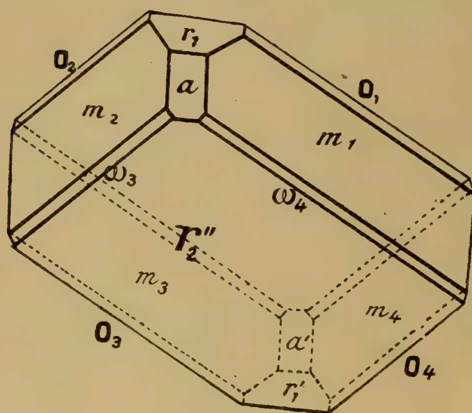


Fig. 1.

Roodbruine, goed gevormde, en zeer glanzende kristalletjes, welke met het overeenkomstige *bromide* en *jodide* blijkbaar isomorf zijn.

Monoklien-prismatisch.

$a:b:c = 1{,}1172:1:0{,}8325;$

$\beta = 87°56^1/_2'.$

Waargenomen vormen: $r'_2 = [\bar{1}01]$, voorheerschend; de habitus is meestal plaatvormig volgens dezen kombinatie-vorm. Voorts: $m = [110]$, goed ontwikkeld, en sterk glanzend; $r_1 = [101]$, klein, doch scherp reflekteerend; $o = [121]$ en $\omega = [\bar{1}21]$, beide smal, en ongeveer even sterk ontwikkeld; $a = [100]$, klein, doch zeer glanzend; $q = [011]$, meestal smal, doch uitstekende spiegelbeelden leverend.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$a:m = (100):(110)$ =*	48° 9′	—
$a:r'_2 = (\bar{1}00):(\bar{1}01)$ =*	54 38	—
$a:r_1 = (100):(101)$ =*	51 59	—
$m:r'_2 = (\bar{1}10):(\bar{1}01)$ =	67 14	67°17¼
$m:\omega = (\bar{1}10):(\bar{1}21)$ =	32 24	32 23
$m:m = (110):(\bar{1}10)$ =	83 42	83 42
$r'_2:q = (\bar{1}01):(011)$ =	52 17	52 23
$r_1:r'_2 = (101):(\bar{1}01)$ =	73 21	73 23
$m:r_1 = (110):(101)$ =	65 24	65 45
$o:q = (121):(011)$ =	29 13	29 12
$r_1:q = (101):(011)$ =	51 22	51 31
$m:o = (110):(121)$ =	34 59	35 15

Wellicht splijtbaar naar *m*.

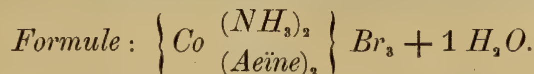
De kristallen zijn slechts zwak dichroïtisch, ongeveer zooals bij

[1]) Zie: F. M. Jaeger, Lectures on The Principle of Symmetry and Its Applications in all Natural Sciences, Elsevier-Maatschappij, Amsterdam, (1917), p. 228—256.

het jodide. De kristallen zijn blijkbaar identiek met de vroeger [1]) beschrevene, met $1 H_2O$ kristalliseerende, als daarin $a = [\bar{1}01]$, $o = [\bar{1}10]$, $r = [\bar{1}00]$, $s = [101]$, en $\omega = [\bar{1}2\bar{1}]$ wordt gesteld.

Het kristalwatergehalte is, in tegenstelling met wat in de literatuur wordt opgegeven, bij de drie *halogeniden* hetzelfde, en volgens analyse, in elk geval: $1 H_2O$.

§ **3.** Racemisch cis-Diamino-diaethyleendiamine-Kobalti-Bromide.



Formule: $\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ (Aeïne)_2 \end{matrix} \right\} Br_3 + 1\, H_2O.$

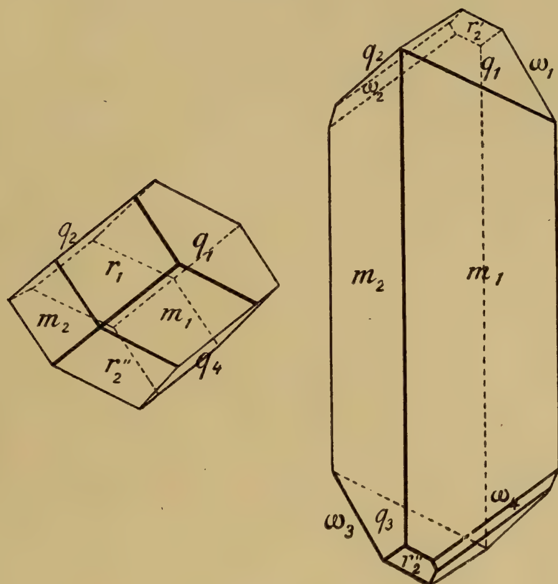


fig 2.
cis-Diamino-diaethyleendiamine-Kobalti-Bromide.

De verbinding kristalliseert òf in lange, platte bruinroode naalden, welke prismatisch naar de c-as zijn, òf in korte, dikke kleine kristalletjes, welke eene geringe strekking volgens de a-as vertoonen. Zij zijn fraai gebouwd, en geven goede reflexen.

Monoklien-prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}1177 : 1 : 0{,}8322.$$
$$\beta = 88°5'.$$

Waargenomen vormen: $m = [110]$, en $q = [011]$, groot en glanzend. Soms is m de voorheerschende vorm, dan weer q. Voorts: $r_1 = [101]$ en $r'_2 = [\bar{1}01]$, ongeveer even groot, en goed spiegelend; $\omega = [121]$, meestal smal, doch als $q = [011]$ slechts weinig ontwikkeld is, ook wel bijna even groot als r'_2, $a = [100]$, zeer smal, en meestal af-

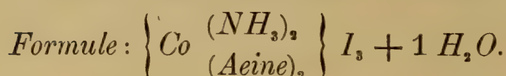
[1]) F. M. Jaeger, Zeits. f. Kryst. **39**. 545. (1904).

wezig. De verbinding is volkomen isomorf met het overeenkomstige *jodide.*

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$a:m=(100):(110)=^*$	48°10′	—
$r'_2:m=(\bar{1}01):(\bar{1}10)=^*$	67 15	—
$r'_2:q=(\bar{1}01):(011)=^*$	52 14	—
$m:m=(110):(\bar{1}10)=$	83 40	83°40′
$q:q=(011):(0\bar{1}1)=$	79 13	79 13
$r'_2:q=(\bar{1}01):(0\bar{1}1)=$	52 14	52 14
$r_1:q_1=(101):(011)=$	51 23½	51 23½
$r_1:m=(101):(110)=$	65 48	65 51
$m:\omega=(\bar{1}10):(\bar{1}21)=$	32 19	32 23
$\omega:q=(121):(011)=$	27 52	28 1

De kristallen splijten goed volgens [110]. Zij zijn zwak dichroïtisch, evenals het *jodide.* Ook de uitdoovingshoek op *m,* die hier ca. 20° met de richting der *c*-as maakt, is analoog aan dien bij het *jodide.*

§ 4. Racemisch cis-Diamino-diaethyleendiamine-Kobalti-Jodide.



Formule: $\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ (Aeine)_2 \end{matrix} \right\} I_3 + 1\, H_2O.$

Groote, prachtig gevormde, bruinroode, en sterk glanzende kristallen, welke zeer konstante hoekwaarden bezitten.

Monoklien-prismatisch.

$a:b:c=1{,}0975:1:0{,}8178;$

$\beta=87°28^2/_3{}'$

Waargenomen vormen: $m=[110]$, voorheerschend en sterk glanzend; $a=[100]$, smaller dan m; $q=[011]$, groot en zeer scherpe spiegelbeelden leverend; $r_1=[101]$ en $r'_2=[\bar{1}01]$, ongeveer even sterk ontwikkeld en voortreffelijk spiegelend; $o=[121]$, en $\omega=[\bar{1}21]$, ongeveer even breed, en goede reflexen gevend. De habitus is dikprismatisch naar de *c*-as.

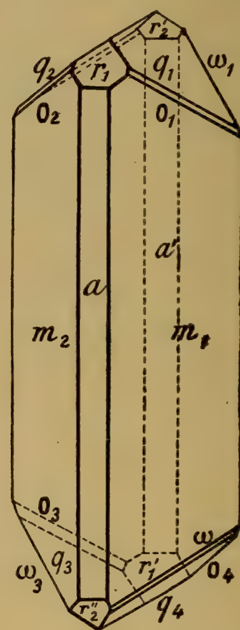


fig. 3.
cis-Diamino-diaethyleen-diamine Kobalti-Iodide.

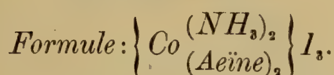
Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$a:m=(100):(110)=^*$	47°38′	—
$q:q=(011):(0\bar{1}1)=^*$	78 30½	—
$r_1:r_2'=(101):(\bar{1}01)=^*$	73 22	—
$m:m=(110):(\bar{1}10)=$	84 44	84°44′
$a':r_2'=(\bar{1}00):(\bar{1}01)=$	54 59	54 56⅓
$r_1:a=(101):(100)=$	51 44	51 40
$m:o=(110):(121)=$	35 20	35 31

	Gemeten:	Berekend:
$o:q = (121) : (011) =$	29 13	29 12
$m:\omega = (\bar{1}10) : (\bar{1}21) =$	32 14	32 20
$m:r_1 = (110) : (101) =$	65 20	65 17
$m:r_2' = (\bar{1}10) : (\bar{1}01) =$	67 12	67 13½
$r_1:q = (101) : (011) =$	51 16	51 6
$r_2:q = (\bar{1}01) : (011) =$	52 3	52 9
$m:q = (\bar{1}10) : (011) =$	64 38	64 43
$m':q = (110) : (011) =$	60 31	60 38
$\omega:q = (\bar{1}21) : (011) =$	27 57	28 18

Volkomen splijtbaar parallel *m*.

De kristallen zijn zwak dichroïtisch: op *a* voor trillingen in de richting der *c*-as, geel-oranje; voor zulke loodrecht daarop, rood-oranje. Op *m* is de uitdoovingshoek cirka 28° ten opzichte der vertikaal-as.

§ 5. trans-Diamino-diaethyleendiamine-Kobalti-Jodide.



Formule: $\left\{ Co \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ (Aeïne)_2 \end{matrix} \right\} I_3$.

Kleine, veelal slechtgebouwde kristallen, van donker roodbruine kleur, en met hexagonaal-plaatvormigen habitus. De spiegelbeelden zijn in het algemeen scherp, hoewel soms veelvoudig.

Rhombisch-bipyramidaal.

$a:b:c = 1{,}2449:1:1{,}2842.$

Waargenomen vormen: $a = [100]$, sterk voorheerschend, en zeer glanzend; $o = [111]$ en $m = [120]$, goed ontwikkeld, en scherpe spiegelbeelden leverend.

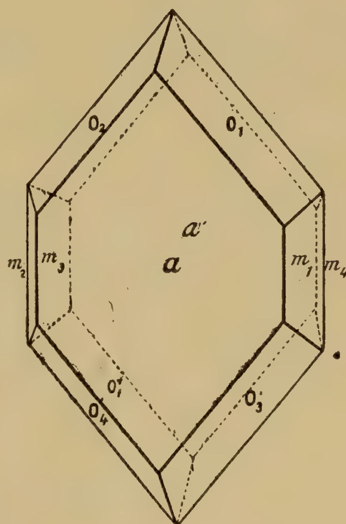
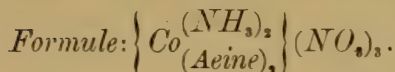


Fig. 4.
trans-Diamine-diaethyleen-diamine-Kobalti-Jodide.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*
$a:o = (100):(111) =^*$	57°58′	—
$a:m = (100):(120) =^*$	68 7	—
$o:o = (111):(11\bar{1}) =$	64 12	64°14′
$m:m = (120):(\bar{1}20) =$	43 46	43 46
$m:o = (120):(111) =$	35 46	35 51
$o:o = (111):(1\bar{1}\bar{1}) =$	83 58	83 57½

De kristallen zijn zwak dichroïtisch: op [100] voor trillingen parallel aan de *c*-as, oranje-rood, voor zulke loodrecht daarop, donker oranjerood. Het optische assenvlak is [100], met *a* als eerste middellijn. De schijnbare assenhoek is groot, de dispersie middelsterk, met $\rho < v$ rondom *a*.

§ 6. RACEMISCH CIS-DIAMINO-DIAETHYLEENDIAMINE-KOBALTI-NITRAAT.



Formule: $\left\{ Co^{(NH_3)_2}_{(Aeine)_2} \right\} (NO_3)_3$.

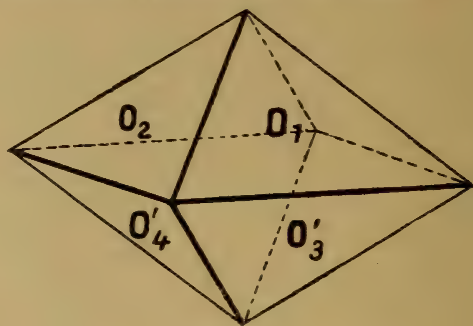


Fig. 5.
cis-Diamino-diaethyleendiamine-Kobalti-Nitraat.

Kleine, fraai gevormde, geelbruine of roodbruine pyramiden, met zeer glanzende vlakken. Zij zijn goed gebouwd, en vertoonen zeer konstante hoekwaarden.

Rhombisch-bipyramidaal.

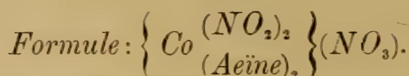
$a:b:c = 0{,}9473:1:0{,}6758.$

Waargenomen vormen: $o =$ [111], met zeer glanzende vlakken. De habitus is die van afgeplatte oktaëders.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$o:o = (111):(11\bar{1}) =$*	91° 0′	—
$o:o = (111):(\bar{1}11) =$*	61 11	—
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	57 48	57°38′
$o:o = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	89 2	89 0

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

§ 7. RACEMISCH CIS-DINITRO-DIAETHYLEENDIAMINE-KOBALTI-NITRAAT. (*Flavo*-zout).



Formule: $\left\{ Co^{(NO_2)_2}_{(Aeïne)_2} \right\} (NO_3)$.

Kleine, platte, geelroode kristallen, van prismatischen vorm. Zij zijn identiek met de vroeger[1]) door ons gemeten, door A. WERNER toegezonden verbinding, doch vertoonen enkele nieuwe kombinatievormen, en wat afwijkende hoekwaarden.

Voor de gedaante der kristallen kan naar fig. 20 van de geciteerde verhandeling verwezen worden.

Monoklien-prismatisch.

$a:b:c = 1{,}5589:1:0{,}4073.$

$\beta = 68°30^3/_4{}'.$

Alle vroeger gevonden vormen werden waargenomen, behalve [210], en met ongeveer dezelfde relatieve ontwikkeling; slechts $q =$ [011] was thans aanmerkelijk breeder. Nieuw zijn : $r = [\bar{4}01]$, goed ontwikkeld, en scherpe reflexen leverend, en $s =$ [410], zeer smal, doch goed spiegelend.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$m:m = (110):(\bar{1}10) =$*	110°50′	—
$c:r = (001):(\bar{4}01) =$*	57 36	—
$m:c = (110):(001) =$*	78 0	—

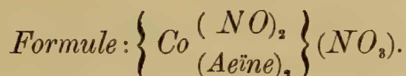
[1]) F. M. JAEGER, Zeits. f. Kryst. u. Miner. **39**. 564. (1904).

	Gemeten:	Berekend:
$m:b\ =(110):(010)=$	34 35	34°35′
$a:s\ =(100):(410)=$	19 44	19 56
$s:m=(410):(110)=$	35 31	35 29
$a:m=(100):(110)=$	55 25	55 25
$m:q\ =(110):(011)=$	60 48	60 54½
$b:q\ =(010):(011)=$	69 20	69 14½
$c:q\ =(001):(011)=$	20 40	20 45½

Geen duidelijke splijtbaarheid.

Op [010] zwak dichroïtisch: voor trillingen parallel de *c*-as, geel-oranje, voor zulke loodrecht daarop rood-oranje. De uitdoovingshoek op [010] is ca. 60° ten opzichte der *c*-as, in het quadrant van den scherpen hoek der assen *a* en *c*. Waarschijnlijk is het optische assenvlak [010].

§ **8**. Trans-Dinitro-diaethyleendiamine-Kobalti-Nitraat. (*Croceo*-zout).



$$\textit{Formule}: \left\{ Co \begin{matrix} (NO)_2 \\ (Aeïne)_2 \end{matrix} \right\} (NO_3).$$

De verbinding werd uit de moederloog der overeenkomstige *cis*-verbinding gewonnen, in den vorm van prachtig ontwikkelde, roodbruine, sterk glanzende en doorzichtige kristalletjes. Zij zijn blijkbaar identiek met die van het vroeger beschrevene, door A. Werner toegezonden praeparaat, hoewel de hoekwaarden ook hier eenigszins van de toen gevondene [1]) afwijken. Als nieuwe vorm werd $b = [010]$

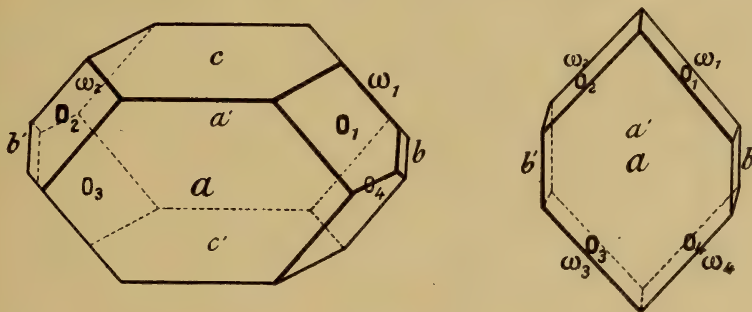


Fig. 6.
trans-Dinitro-diaethyleendiamine-Kobalti-Nitraat.

gevonden. De habitus is die van zes- of achthoekig begrensde, dikke plaatjes.

Monoklien-prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}3040 : 1 : 1{,}0085;$$
$$\beta = 73°31^1/_4{}'.$$

1) F. M. Jaeger, Zeits. f. Kryst. u. Miner. **39**. 565. (1904).

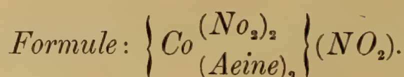
Waargenomen vormen: $a = [100]$, voorheerschend, en prachtig reflekteerend; $c = [001]$, kleiner soms geheel ontbrekend, doch zeer glanzend; $b = [010]$, klein, goed spiegelend; $o = [111]$, iets breeder dan $\omega = [\bar{1}11]$, uitstekend spiegelend. De habitus is afgeplat naar [100], met geringe strekking naar de b-as, òf naar de c-as.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$a : \omega = (\bar{1}00) : (\bar{1}11) =$ *	70°13′	—
$o : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}11) =$ *	77 30	—
$b : o = (010) : (111) =$ *	55 54	—
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	83 53	83°52′
$b : \omega = (010) : (\bar{1}11) =$	48 4	48 4
$o : \omega = (111) : (\bar{1}11) =$	57 26	57 35
$a : o = (100) : (111) =$	52 40	52 12
$a : c = (100) : (001) =$	73 58	73 31¼
$c : o = (001) : (111) =$	45 12	44 59
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11) =$	57 22	57 22
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	69 12	69 12

Eene duidelijke splijtbaarheid is niet voorhanden.

De kristallen zijn duidelijk dichroïtisch: op a voor trillingen parallel aan de c-as: oranjegeel, voor zulke loodrecht daarop: citroengeel. Het optische assenvlak is [010]; éene as is bijna loodrecht op a. Buitengewoon sterke dispersie, met $\varrho < v$.

§ 9. Racemisch cis-Dinitro-diaethyleendiamine-Kobalti-Nitriet. (*Flavo*-zout).



Formule: $\left\{ Co \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ (Aeine)_2 \end{matrix} \right\} (NO_2)$.

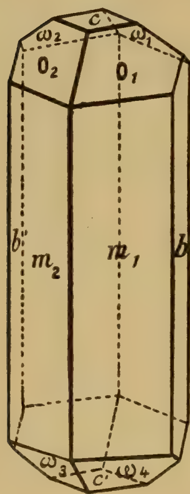


Fig. 7.
cis-Dinitro-diaethyleendiamine-Kobalti-Nitriet.
(Flavo-zout.)

Donkerkleurige kristallen, welke in hun uiterlijk groote overeenkomst met die der *trans*-verbinding vertoonen. Zij zijn fraai gevormd, en hebben zeer konstante hoekwaarden.

Monoklien-prismatisch.

$a : b : c = 0{,}7382 : 1 : 0{,}9094$;

$\beta = 82° 57'$.

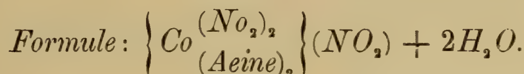
Waargenomen vormen: $m = [110]$, en $b = [010]$, breed en sterk glanzend; $o = [111]$, groot, eveneens ideale reflexen leverend; $\omega = [\bar{2}23]$, klein, doch uitstekend spiegelend; $c = [001]$, klein, goed reflekteerend. De habitus is lang prismatisch naar de c-as, en wat afgeplat parallel b. Soms ontbreekt [010], in andere gevallen [$\bar{2}$23].

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$*	72°27′	—
$c : m = (001) : (110) =$*	84 19	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$*	59 38	—
$b : m = (010) : (110) =$	53 49	53°46½
$c : \omega = (001) : (\bar{2}23) =$	48 34	48 24½
$c : o = (001) : (111) =$	56 46	56 51
$o : m = (111) : (110) =$	38 41	38 50
$\omega : m = (\bar{2}23) : (\bar{1}10) =$	35 35	35 54½
$b : o = (010) : (111) =$	60 10	60 11
$b : \omega = (010) : (\bar{2}23) =$	63 37	63 38
$\omega : \omega = (\bar{2}23) : (\bar{2}23) =$	52 49	52 44

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

In tegenstelling van de waterhoudende kristallen der *trans*-verbinding, vertoonen deze kristallen geen spoor van eenige verandering. Zij zijn merkbaar dichroïtisch: op [010] voor trillingen parallel aan de *c*-as, oranje-rood, — voor zulke loodrecht daarop: bloedrood. De uitdoovingshoek op *b* maakt 33° met de richting der *c*-as, in het quadrant van den stompen hoek $a : c$.

§ 10. TRANS-DINITRO-DIAETHYLEENDIAMINE-KOBALTI-NITRIET (*Croceo*-Zout).



Formule: $\left\{ Co \begin{matrix} (No_2)_2 \\ (Aeine)_2 \end{matrix} \right\} (NO_2) + 2H_2O.$

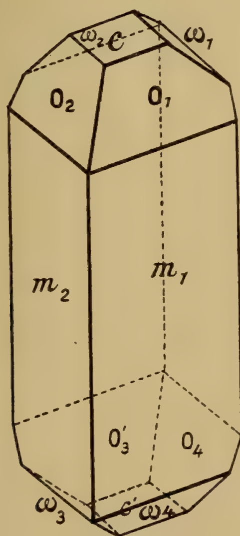


Fig. 8.
Trans-Dinitro diaethyleendiamine-Kobalti-Nitriet. (Croceo-zout).

Groote, prachtig gevormde, donkerbruine kristallen, die echter spoedig verweeren, en dan oranjegeel worden. Het snelst verweeren de prisma-vlakken.

Monoklien-prismatisch.

$a : b : c = 1{,}0458 : 1 : 1{,}7995$;

$\beta = 68° \, 33^2/_3{}'$.

Waargenomen vormen: $m = [110]$, voorheerschend, en sterk glanzend; $o = [111]$, groot, en evenals $c = [001]$, welke vorm zeer klein is, volkomen spiegelbeelden leverend; $\omega = [\bar{2}\bar{2}5]$, zeer smal, en vaak ontbrekend. Ondanks de verschillen in hoekwaarden, is er eene treffende overeenkomst in uitwendigen habitus en ontwikkeling van deze kristallen, en die der anhydrische *cis*-verbinding.

Hoekwaarden:		*Gemeten*:	*Berekend*:
$c:o$	$(001):(111)=^*$	54°57′	—
$o:o$	$(111):(1\bar{1}1)=^*$	72 31	—
$o:m$	$(111):(110)=^*$	50 17	—
$c:m$	$(001):(110)=$	74 41	74°49′
$m:m$	$(110):(1\bar{1}0)=$	91 30	91 32
$c:\omega$	$(001):(\bar{2}25)=$	50 59	51 5
$\omega:m$	$(\bar{2}25):(\bar{1}10)=$	23 42	23 44

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

De kristallen zijn dichroïtisch, op overeenkomstige wijze, als bij de *cis*-verbinding is aangegeven; op *m* hebben zij eene scheeve uitdooving.

§ **11.** Uit eene oplossing, welke de in het voorgaande beschreven *cis*-, en *trans*-verbindingen *beide* bevatte, werden kristallen verkregen van den in fig. 9 afgebeelden vorm, die dus op treffende wijze de gedaante van de *cis*-verbinding nabootsen. In tegenstelling daarvan, verweeren zij echter *niet*; in de prisma-zône vertoonen zij bovendien vaak geknikte vlakken en slingerende hoekwaarden. Zij zijn dichroïtisch, op overeenkomstige wijze als bij de zuivere *cis*- en *trans*-verbindingen werd aangegeven.

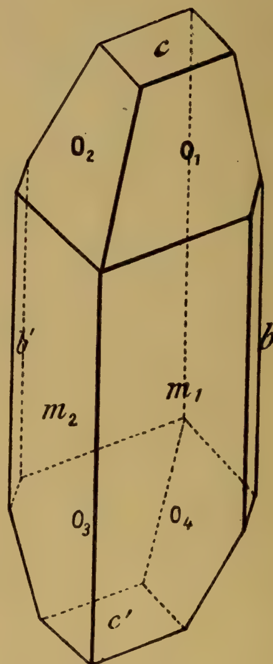


Fig. 9.
cis- + *trans*-Dinitro-diaethyleen-diamine-Kobalti-Nitriet.

Monoklien-prismatisch.

$a:b:c = 1{,}0169:1:0{,}9030;\ \beta = 66°\ 16'.$

Waargenomen vormen: $m = [110]$, voorheerschend en glanzend; $o = [111]$, groot, en goede reflexen leverend; $b = [010]$, veel smaller dan m; $c = [001]$, klein, doch goed meetbaar. De habitus is prismatisch volgens de c-as.

Hoekwaarden:		*Gemeten*:	*Berekend*:
$c:m$	$=(001):(110)=^*$	72°52′	—
$b:m$	$=(010):(110)=^*$	47 3	—
$o:o$	$=(111):(1\bar{1}1)=^*$	64 29½	—
$m:m$	$=(110):(1\bar{1}0)=$	85 58	85°54′
$c:o$	$=(001):(111)=$	48 50	48 26½
$o:m$	$=(111):(110)=$	57 55	58 18
$b:o$	$=(010):(111)=$	57 47	57 45¼

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

Ondanks de groote vorm-analogie, is er toch een uitgesproken verschil in de hoekwaarden en parameters; de verhouding $a:b$ is analoog aan die van de *trans*-verbinding, terwijl $b:c$ juist zeer nabij die van de *cis*-verbinding staat. Het is moeilijk te beslissen, of men hier met eene dubbelverbinding der beide isomere zouten, of met een mengkristal daarvan te doen heeft. Het feit, dat de hoekwaarden weinig konstant zijn, en de vlakken veelal onregelmatig reflekteeren, zou als argument voor de grootere waarschijnlijkheid der laatste onderstelling kunnen worden aangevoerd. In elk geval zijn de eigenaardige kristallografische analogie en de intermediaire vorm van deze kristallen hoogst merkwaardig verschijnselen, welke ten deele wellicht verklaard worden uit de slechts *zwakke morfotropische werking* der NO_2-groepen in het algemeen.

Opmerkelijk is voorts, dat alle hier onderzochte *cis-Diaethyleen-diamine*-derivaten *monokliene* symmetrie bezitten, hoewel *niet* die der groep C_2; waarschijnlijk echter zullen er onder de optisch-aktieve komponenten wel zijn, die in de monoklien-sfenoïdische klasse kristalliseeren.

§ **12**. Tenslotte volgt hier nog de beschrijving van het Racemische Triaethyleendiamine-Zink-Chloride, waarmede ook splitsingsproefnemingen in gang zijn.



Formule: $\{Zn\ (Aeine)_3\}\ Cl_2 + 2\ H_2O$.

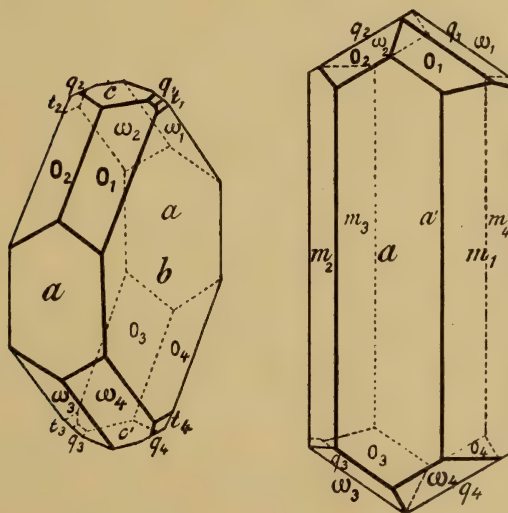


Fig. 10.

Triaethyleendiamine-Zink-Chloride.

Fraaie, kleurlooze, sterk glanzende en doorzichtige kristallen, die zeer nauwkeurige meting toelaten. De verbinding is uit $ZnCl_2$ en *aethyleendiamine* in geringe overmaat verkregen, en uit water omgekristalliseerd. De analyse gaf: 20% *Cl*, wat overeenstemt met het hydraat met 2 H_2O.

Monoklien-prismatisch.

$$a : b : c = 0,9238 : 1 : 0,6299;$$
$$\beta = 86°33'$$

Waargenomen vormen: $b = [010]$, meestal vóórheerschend en zeer glanzend, soms ook geheel ontbrekend; $a = [100]$, goed ontwikkeld, en steeds voorhanden; $o = [111]$, ideale reflexen leverend; $m = [350]$, goed glanzend, en wanneer aanwezig, vrij breed; $c = [001]$, klein, vaak afwezig, wat matter reflexen gevend; $q = [011]$ en $t = [031]$, uiterst lichtzwak; $\omega = [\bar{1}11]$, zeer glanzend en goed ontwikkeld.

De habitus is die van zeshoekig begrensde, dikke plaatjes volgens *b*, of kortprismatisch naar de *c*-as.

Hoekwaarden:		*Gemeten*:	*Berekend*:
$a : c$	$= (100) : (001) =^*$	86 33	—
$b : b$	$= (010) : (111) =^*$	63 11	—
$a : \omega$	$= (\bar{1}00) : (\bar{1}11) =^*$	62 $12\frac{1}{2}$	—
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1) =$	53 44	53°44′
$\omega : \omega$	$= (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	56 16	56 16
$b : \omega$	$= (010) : (\bar{1}11) =$	61 52	61 52
$o : \omega$	$= (111) : (\bar{1}11) =$	59 50	—
$a : o$	$= (100) : (111) =$	57 58	57 49
$c : b$	$= (001) : (011) =$	32 1	32 $9\frac{2}{3}$
$q : t$	$= (011) : (031) =$	29 51	29 55
$t : b$	$= (031) : (010) =$	27 53	27 $55\frac{1}{2}$
$a : m$	$= (100) : (350) =$	55 0	55 47
$m : m$	$= (350) : (\bar{3}50) =$	67 58	68 16

Geene uitgesproken splijtbaarheid.

Op [010] is de uitdoovingshoek 11° ten opzichte der *c*-as; het optische assenvlak is waarschijnlijk [010].

Groningen. *Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie der Rijks-Universiteit.*

Scheikunde. — De Heer Böeseken biedt, mede namens den Heer H. W. Hofstede, eene mededeeling aan over: „*Waarnemingen omtrent de hydreering onder invloed van Colloidale Katalysatoren en de verklaring van dit proces*".

§ 1. Eenigen tijd geleden [1]) werd door mij een aantal hydreeringen met behulp van colloidale katalysatoren uitgevoerd en beschreven; tevens werd in groote trekken aangegeven welk verloop van dit proces te verwachten is en wat wij daarom bij het meten van de absorptie van de waterstof zullen waarnemen en wel aldus:

De waterstof en de te reduceeren stof zullen van de gasruimte in het vloeibaar medium gaan, vervolgens één of meer lagen passeeren, die de atomen van den katalysator bedekken en zich tenslotte met elkander vereenigen. Er heeft dus eerst een opeenvolging van diffusie-processen plaats, voordat de katalytisch-chemische reactie intreedt. Aangenomen werd, dat de snelheid van dit laatste proces *steeds* zeer veel grooter is, dan van de eersten, zoodat de waargenomen absorptiesnelheid betrekking zoude hebben op een diffusie-proces.

De aanname van de alles overtreffende snelheid van het katalytisch-chemische proces is willekeurig; deze zal natuurlijk afhangen van den aard van den katalysator. Ik heb mij echter ten eerste laten leiden door de overweging, dat de actie der platina-metalen op sommige der door hen bewerkte processen wel buitengewoon groot is, zoodat weinige duizendste millimol voldoende zijn om molekulaire hoeveelheden tot vrij snelle vereeniging of ontleding te brengen.

Hebben wij dus veel grootere hoeveelheden katalysator noodig, bijv. 50 tot 100 millimol, om dit doel te bereiken, zooals bij de door ons verrichte waarnemingen, dan ligt het voor de hand de oorzaak van die zeer matige snelheid eerder te zoeken in de mogelijkheid, dat van die 50 tot 100 millimol slechts een klein onderdeel door de reageerende stoffen tegelijkertijd kan bereikt worden, dan te veronderstellen, dat *dèze reacties* nu zoo buitengewoon langzaam verloopen.

De zeer krachtig katalytische werking der metaal-atomen ligt nml. m. i. in de natuur dezer atomen zelven. Zij moeten door hun vermogen de electriciteit van atoom tot atoom snel over te doen gaan bij uitnemendheid geschikt zijn chemische weerstanden, die

[1]) Recueil **35** 260 (1916).

dan toch vermoedelijk door electrische spanningstoestanden worden veroorzaakt, te verminderen.

Ten tweede heb ik mij laten leiden door de overweging, dat het „activeeren" van een colloidalen katalysator veelal berust op een fijnere verdeeling, d. w. z. op een vergrooting van het aantal atomen, dat tegelijkertijd met de reageerende stoffen in aanraking komt, zoodat omgekeerd de paralyse moet veroorzaakt worden door een vermindering van dit aantal. Dit laatste heb ik mij derhalve gedacht het gevolg te zijn van de aanwezigheid der straks genoemde lagen om de atomen van den katalysator, waartoe zoowel de laag van het beschermingscolloide (arabische gom, protalbinezure natron) als van alle andere in het medium aanwezige molekulen — ook van die van den katalysator zelven [1]) — kunnen behooren (l. c. p. 262—263).

Ik wil deze lagen de *paralyse-lagen* noemen [2]).

Aan de hand van deze aanname heb ik betoogd, dat bij een niet zeer actieven katalysator het proces tot bijna aan het einde met constante snelheid moet verloopen, mits men er voor zorg drage de H_2 met voldoende snelheid in de vloeistofruimte aan te voeren. Is de concentratie van de te reduceeren stof niet te gering, dan zal de paralyse-laag aan den buitenkant met het mengsel van deze stof + waterstof verzadigd blijven, terwijl aan den katalysatorkant de concentratie van dit mengsel (of liever van een der componenten) tengevolge van de groote reactie-snelheid op 0 wordt gehouden. Wij meten aldus een diffusie-proces met constant niveau-verschil.

Aangezien de concentratie van de te reduceeren stof op het eind afneemt, waardoor de paralyselagen aan den buitenkant niet meer verzadigd blijven, zal de absorptie-snelheid op het eind steeds af moeten nemen.

De verzadiging van de paralyse-lagen met gasvormige waterstof werd door mij verkregen door de colloïdale oplossing krachtig met H_2 te schudden en het aantal stooten in de minuut op te voeren totdat de absorptiesnelheid bij het gebruik van een zeer actieven katalysator niet meer steeg. Daardoor konden wij ons onafhankelijk maken van het eerste diffusie-verschijnsel (A. p. 262): de oplossingssnelheid van de gasvormige waterstof.

---

[1]) Dit laatste kan dan als agglutinatie, uitvlokking of zelfs krystallisatie worden waargenomen.

[2]) Wij hebben deze lagen aaneengesloten en min of meer doordringbaar gedacht; het is echter mogelijk, dat zij bij zeer geringe concentraties der op elkander inwerkende molekulen moeten worden voorgesteld als ondoordringbaar en voorzien van min of meer uitgestrekte openingen. Het spreekt van zelf, dat dit een geheel andere verklaring zou eïschen dan wij hier voorloopig gegeven hebben.

Dat de eigenlijke katalytisch-chemische reacties zeker niet door ons gemeten zijn, meenen wij echter vooral te hebben aangetoond door de volgende waarnemingen:

1°. De reductie-snelheid van α-crotonzuur, iso-crotonzuur en tetrolzuur onder invloed van een zeer actieven palladium-katalysator volgens PAAL[1]) waren onder overigens gelijke omstandigheden volkomen gelijk.

2°. De reductie en substitutie van trichlooracrylzuur tot propionzuur en de substitutie van pentachloorpropionzuur hadden plaats zonder eenige plotselinge snelheidsveranderingen en zelfs voor deze beide zuren met bijna gelijke snelheid.

3°. De beide dubbele bindingen van het sorbinezuur werden zonder eenige plotselinge snelheidsverandering gehydreerd en de snelheid was gelijk aan de substitutie-snelheid van de beide onder 2°. genoemde gechloorde zuren.

4°. Met een minder actieven katalysator volgens PAAL werd gevonden, dat kaneelzuur, muconzuur, maleïnezuur en vinylglycolzuur bijna even snel werden gehydreerd, wanneer rekening werd gehouden met den teruggang van de werking van dezen katalysator.

5°. Met een betrekkelijk groote hoeveelheid palladiumsol volgens SKITA[2]) werd het resultaat verkregen, dat onder overigens gelijke omstandigheden equimolekulaire hoeveelheden kaneelzuur, glutakonzuur, muconzuur en vinylglycolzuur met tennaastebij gelijke snelheden werden gehydreerd, terwijl itaconzuur, mesaconzuur en citraconzuur wèl met onderling gelijke maar iets geringere snelheden dan de vorige zuren werden gehydreerd.

6°. Bij de reductie van het kaneelzuur onder invloed van fijn verdeeld platina werd wel een geringe snelheidsvermindering gevonden na de opname van ongeveer één molekuul waterstof; er kon echter worden aangetoond, dat deze afwijking afnam naarmate de hoeveelheid van den katalysator grooter werd genomen. Dit nu is niet te verklaren, indien wij een chemische oorzaak van de overigens uiterst geringe en niet zeer duidelijke snelheidsvermindering aannemen.

7°. Er werd gevonden, dat de hydreeringssnelheid in hooge mate afhankelijk was van den toestand van den katalysator p. 275—279 en p. 286.

8°. De temperatuurcoëfficient der reactie was gering [aan dit argument hecht ik echter weinig waarde, omdat een verhooging van de temperatuur een verdichting van de oppervlakte van den kata-

---

1) B. 38, 1401 (1905).

2) B. **37**, 24 (1904), **40**. 2209 (1907), **41**. 805 (1908).

lysator kan veroorzaken, waarvan een snelheidsvermindering het gevolg zal zijn].

§ 2. Nu had de zeer snelle hydreering van undecyleenzuur-natrium volgens PAAL, waarbij de inhoud van het reactie-vat tot een schuim verdeeld werd (p. 270), ons doen zien, dat de tot nog toe gevolgde werkwijze niet voldoende den eisch waarborgde, dat wij de paralyse-lagen om den katalysator met H_2 verzadigd hielden.

Er moest dus:

1. Verbetering getracht worden in het hydreeringsvat.
2. Een zeer bepaalde katalysator van zoo mogelijk constante en in ieder geval gemakkelijk controleerbare activiteit genomen worden.
3. Gewerkt worden bij constante temperatuur.

Wat het eerste punt betreft kozen wij het door den heer COHEN en een onzer bij onze lichtproeven gebezigd apparaatje, waarbij de H_2 in fijne belletjes met groote snelheid door de vloeistof geslingerd wordt [1]) en het aanrakingsoppervlak van het gas met den colloidalen katalysator buitengewoon sterk vergroot wordt. Dit wordt bereikt door een hollen roerder met groote snelheid door de vloeistof te laten ronddraaien; in de gasruimte boven het vloeistof-oppervlak bevindt zich een opening. Door de rotatie wordt het gas door de vloeistof heen gezogen en tegen den golfbreker in kleine belletjes uiteen geslagen. Deze golfbreker houdt het vloeistof-niveau constant.

Een toerenteller gaf aan, dat het aantal omwentelingen minstens 2200 per minuut was. Dat wij hierbij geslaagd zijn de paralyse-lagen met waterstof verzadigd te houden is waarschijnlijk, daar bij veel geringere omwentelingssnelheid dezelfde hydreeringssnelheid werd verkregen onder overigens gelijke omstandigheden en onder aanwending van niet te groote hoeveelheden katalysator.

Als katalysator werd genomen de palladiumsol bereid volgens SKITA en MEYER [2]), die zeer werkzaam bleek, zoodat wij slechts weinige milligrammen metaal behoefden om een behoorlijk te volgen hydreeringssnelheid te verkrijgen. De hydreeringstoestel werd geplaatst in een thermostaat waarin zich ook een electrische lamp bevond teneinde het vat te kunnen waarnemen, zonder het uit den thermostaat te nemen. Dit laatste werd overigens mogelijk gemaakt doordat de hydreeringstoestel in een ijzeren raamwerk bevestigd was, dat met den toestel kon worden op en neer bewogen.

De waterstof werd gezuiverd door haar te leiden door alkalische en zure kaliumpermanganaat-, door zilvernitraat- door alkalische

[1]) Versl. Kon. Ak. Wet. 25 Maart 1916.

[2]) B. **45**, 3579 (1912); één c.c.m. bevatte 1 m.g. palladium.

pyrogallol-oplossing en tenslotte door geconcentreerd zwavelzuur.

De palladiumsol werd vóór het gebruik met waterstof verzadigd; ook werd dit gas eenigen tijd door het hydreeringsvat geleid, terwijl de sproeiroerder in werking was gesteld en de te reduceeren stof zich reeds in het vat bevond.

Het hydreeringsvat was verder door middel van een driewegkraan verbonden met een verdeelde Lunge-buret, waarin zich de H_2 boven kwik bevond. Door een eenvoudige hefinrichting konden de gasvolumina steeds bij gelijk kwik-niveau worden afgelezen.

Bijgaande figuren 1 en 2 geven in opstand en plattegrond de geheele installatie.

Ter verduidelijking zij nog opgemerkt, dat op de teekening zich tusschen de reinigingsfleschjes van de waterstof en de droogfleschjes een koperen buis met ijzeren mantel, gevuld met koperkrullen bevindt. Deze wordt verhit in een chamotte oventje en dient om de waterstof van zuurstof te ontdoen. De einden dezer metalen buis zijn voorzien van afkoelingsmanteltjes (zie overigens hieronder).

De eerste proefnemingen werden verricht met kaneelzuur in waterige oplossing bij hooge temperatuur en zonder thermostaat; later in 96 °/₀ alkohol bij de gewone temperatuur. Hierin bleek de katalysator echter dikwijls uit te vlokken, zoodat wij tenslotte gewerkt hebben in 80°/₀ alkohol, steeds bij ongeveer 25°. Behalve kaneelzuur werden ook andere stoffen onderzocht.

Bij de aflezingen van de opgenomen waterstof werd rekening gehouden met den barometerstand en met de temperatuur in de omgeving van de gasburet; meestal werd 3 m.g. palladiumsol op 0,5 à 1,5 gr. der gehydreerde stof genomen.

Hieronder volgt een tabellarisch overzicht eener reeks proefnemingen:

(Zie Tabel volgende pag.).

Het overzicht geeft twee reeksen van proefnemingen; bij de eerste reeks van 15 was de H_2 niet geleid over een gloeiende koperspiraal.

Hoewel het karakter der verkregen resultaten zich aansluit bij hetgeen eerder gevonden is, blijken reeds bij een oppervlakkige beschouwing er groote onregelmatigheden plaats te vinden.

De hydreeringssnelheden liepen bij vergelijkbare omstandigheden nog al sterk uiteen; dit valt vooral op bij de reductie van de kaneelzure aethylester, waar de aanvangssnelheid der absorptie tusschen de grenzen 5,5 en 80 ccm. per 10′ (No. 8—11) gevonden werd.

Ook de kaneelzure methylester vertoonde wonderlijke sprongen, aangezien de aanvangssnelheid tusschen 10 en 40 ccm. per 10′ gelegen is.

Nu trof ons daarbij een ander verschijnsel, nml. dat zeer dikwijls

No.	Stof	Hoev. in gr.	Oplos-middel	Hoev. in ccm.	Pd-sol. in ccm.	ccm H_2 Berekend	ccm H_2 Opgenomen	Snelh. in ccm. per 10′	T.	Opmerkingen
1	Kaneelzuur	0.7265	H_2O	75	3	117	118	25	94°	Onregelmatig.
2	»	0.4792	»	»	»	62	78	»	»	Idem.
3	»		96% alk.	»	»	146	144	13	18	Zeer regelmatig.
4	Undekyleenzure aethylester	1.3010	»	100	»	147	149	80	18	Na de eerste 10′ een zeer sterke vertraging; uitvlokking.
5	»	1.6514	»	»	»	189	192	110	16	Idem.
6	»	1.1263	80% alk.	»	»	132	130	92	17.7	Wel vertraging, geen uitvlokking.
7	»	1.2387	»	»	5	144	143	105	18.2	Idem.
8	Kaneelzure aethylester	0.8909	»	75	3		113	5.5	26	Hydreering verliep zeer langzaam; oorzaak zeer zuivere H_2 (zie tekst).
9	»	1.0971	»	»	»	175	153	75	»	Waterstof bevatte O_2; verloop zeer regelmatig.
10	»	0.9533	»	»	»	155	133	80	»	Idem.
11	»	1.3059	»	»	»			28	»	Verloop auto-katalytisch, werd niet tot het einde vervolgd.
12	Kaneelzure methylester	0.6840	»	100	»	158	103	40	»	Waterstof bevatte O_2.
13	»	0.8447	»	»	»			± 10	»	Sterke vertraging; oorzaak onbekend.
14	»	3.0390	»	»	»	493	447	35	25	Waterstof bevatte O_2.
15	»	2.1397	»	»	»	351	313	40	»	Idem.
16	»	8.0519	»	»	»	1276	1161	± 50	»	Idem; verloop autokatalytisch.
17	»	2.0832	»	»	»	»	»	1	»	H_2 zeer zorgvuldig van zuurstof gereinigd.
18	»	niet algem.	»	»	»	»	»	58	»	H_2 niet over Cu-spiralen geleid.
19	»	»	»	»	»	»	»	56	»	Wèl met Cu-spiraal; H_2 bevatte echter nog O_2; zeer regelmatige reductie.
20	»	2.1102	»	100	»	314	308	52	»	Sterk gebogen kromme.
21	»	2.0403	»	»	»	303	299	45	»	Idem.
22	»	2.0176	»	»	»	295	294	»	»	Idem; aan het eind bijna geheel geparalyseerd.
23	Kaneelzure aethylester	1.4190	»	»	2 na 30′ nog 3	193	189	8 na 30′: 100	»	Gedeeltelijk uitgevlokt; na toevoeging van 3 ccm Pd een onverwacht sterke snelheidsvermeerdering daarna weer paralyse.
24	»	2.0210	»	»	1 na 30′ nog 1 enz. (zie tekst)	283	270	(zie tekst)	»	
25	»	2.3121	»	»	1 na 30′ nog 1 enz.			»		Geen uitvlokking, wel snelheidsvermindering.
26	»	2.2081	»	»	dito	313	288	»	»	Idem.

het aantal opgenomen ccm. H_2 het berekende aantal niet onbelangrijk overtrof; wij hadden dat reeds eerder geconstateerd en ook door andere onderzoekers is dit laatste herhaalde malen waargenomen.

Bij onze eerste proefnemingen hadden wij de waterstof uit een toestel van Kipp gebruikt en haar geleid door een waschfleschje met alkalische pyrogallol-oplossing; de berekende en opgenomen hoeveelheden waterstof liepen niet zeer uiteen.

Later bezigden wij een waterstof-bom en verkregen belangrijk te groote adsorbtie-getallen (Nos. 9, 10, 12, 14 en 15). Daar wij eerst niet op een zuurstofgehalte van het gereinigde gas verdacht waren, hadden wij alle andere bronnen van het intreden van zuurstof in den toestel door herhaalde doorspoeling, vóór-behandeling van het palladium, vermijden van caoutchouc-verbindingen, zooveel mogelijk buitengesloten.

Toen echter het surplus aanhield werd de aanwezigheid van zuurstof waarschijnlijk geacht en als volgt aangetoond:

1). Door hydreering van grootere hoeveelheden stof en dezelfde hoeveelheid oplosmiddel en met dezelfde hoeveelheid katalysator. Inderdaad was bij aanwending van

± 1	gram	kaneelzure	methylester	het	surplus	= 55 ccm.	N°.	12
van 3	,,	,,	,,	,,	,,	= 46 ,,	,,	14
,, 8	,,	,,	,,	,,	,,	= 115 ,,	,,	16.

Bij aanwezigheid van zuurstof in die waterstof moet het teveel gebruikte ten naaste bij evenredig zijn aan de hoeveelheid gereduceerde methylester, wanneer tenminste het zuurstofgehalte van de H_2 constant is. Aangezien wij dat gas door een alkalische pyrogallol-oplossing geleid hebben, zal dit zeker niet het geval geweest zijn, maar aan een vergrooting van het teveel bij aanwending van veel stof is niet te twijfelen.

2). Door eenige blanco proeven.

Hierbij werden genomen 100 ccm. 80°/₀ alkohol en 3 ccm. met H_2 verzadigde palladiumsol; deze werden in het hydreeringsvat gedaan, nadat dit op de gebruikelijke wijze met waterstof gevuld was.

Inderdaad werd er gas bij vier contrôle-proeven opgenomen, dit bedroeg tusschen 20 en 30 ccm.; curieus is, dat hoewel er veel meer gas in de buret was, de werking hiermede afgeloopen was.

Dit kan daaraan liggen, dat alle zuurstof door diffusie uit de buret in het hydreeringsvat is gekomen, óf dat de katalysator geparalyseerd is; het eerste is waarschijnlijker.

De waterstof werd nu door middel van een buis met gloeiende koperkrullen van zuurstof ontdaan; er had nu in 60′ een afname van slechts één ccm. plaats.

Toen wij nu echter met deze zeer zorgvuldig gereinigde en van zuurstof ontdane waterstof de kaneelzure methylester wilden hydreeren ging dit uittermate langzaam. (N°. 17).

Dit zoude natuurlijk ook aan een toevallige paralyse van den katalysator kunnen liggen; ten einde dit te onderzoeken werd de Cu-spiraal uitgeschakeld zonder er een pyrogallol-oplossing voor in de plaats te stellen; de reductie had wederom zeer regelmatig en nu zelfs met grootere snelheid plaats, dan bij gebruik van de pyrogallol-oplossing. (N°. 19).

De Cu-spiraal werd weer ingeschakeld; zij had echter blijkbaar nu de waterstof niet geheel van de zuurstof bevrijd, aangezien de reactie vrij snel en regelmatig verliep. (N°. 19).

Er werden daarom eenige kwantitatieve proeven aangezet met een Cu-spiraal als boven; de reactie had plaats, er trad echter paralyse op en er bleek tenslotte 6 ccm. te veel opgenomen te zijn. Aangezien de inhoud van het hydreeringsvat ± 600 ccm. is en er 300 ccm. uit de buret opgenomen zijn bedraagt de totale hoeveelheid gas, die met den katalysator in aanraking is geweest ± 900 ccm. De 6 ccm. te veel correspondeert met 2 ccm. O_2, het gehalte van de waterstof is dus ± 0,2 %. Deze hoeveelheid blijkt dus ruim voldoende, om de reactie in gang te houden. (N°. 20).

Bij een volgende proefneming (N°. 21) hadden wij het O_2-gehalte (berekend uit het teveel gebruikte gas) teruggebracht tot 0,1 %, overigens alles gelijk; de reductie-snelheid was merkbaar minder en er trad een sterkere vertraging in.

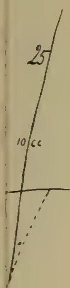
Nog veel duidelijker was dit, toen wij het O_2-gehalte hadden verminderd tot 0,003 %; aan het eind was de snelheid tot 0 gedaald, zoodat een weinig katalysator moest worden toegevoegd om de reductie te beëindigen.

Om de activeerende werking van de zuurstof nog wat duidelijker aan te toonen werd de waterstof met een véél grootere hoeveelheid gemengd, nml. met 4,8 % en vergeleken met waterstof, die zorgvuldig gereinigd was, [maar blijkbaar nog zuurstof bevatte].

2,0336 Gr. kaneelzure methylester werden met 4 ccm. sol gehydreerd opgenomen 391 ccm., berekend 306 ccm.

De blancoproef eveneens met 4 ccm. Pd gaf een volume-vermindering van 65 ccm. Merkwaardig is, dat deze reactie, d. i. dus de watervorming, vrij langzaam verliep en dat de sol daarbij volledig geparalyseerd was, zelfs na toevoeging van nog één ccm. Pd-sol.

De contrôle-proef met gereinigde H_2 van gering zuurstofgehalte, werd uitgevoerd met 7,9958 gr. stof, 4 ccm. Pd-sol en evenals de beide vorige bij 25° en met 2250 omwentelingen van den sproei-roerder.



[illegible]
niet gemeten hebben.

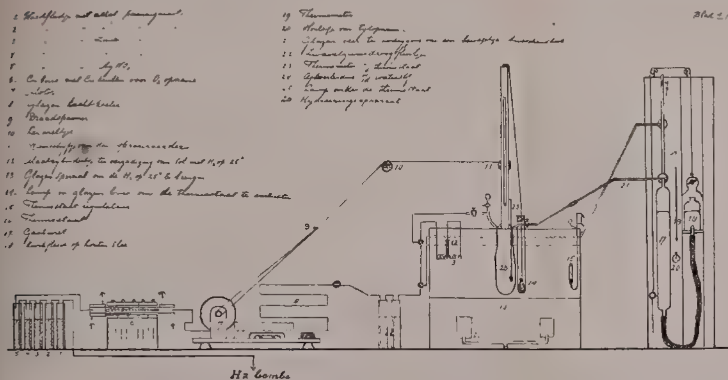


Fig. 1.

1. H_2 bombe.
2. Waschfleschjes.
3. Cu-buis.
4. H_2SO_4 waschfleschjes.
5. Glazen spiraal om Pdsol met H_2 te verzadigen.
6. Hydreeringsapparaat.
7. Omloopleiding voor de H_2.
8. Gasburet.
9. Kwikflesch.
10. Afvoerleiding voor de H_2.
11. Bekerglas met water, waarin de afvoerleiding uitkomt.
12. Motor.
13. Thermometer i.d. thermostaat.
14. Electr. lamp „ „
15. Thermo-regulateur.

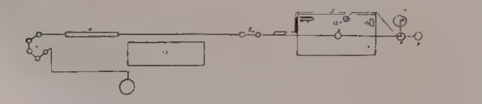
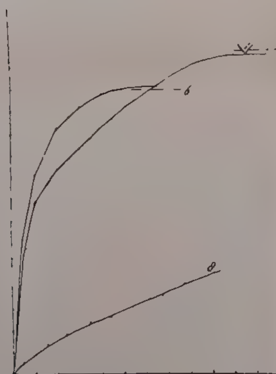
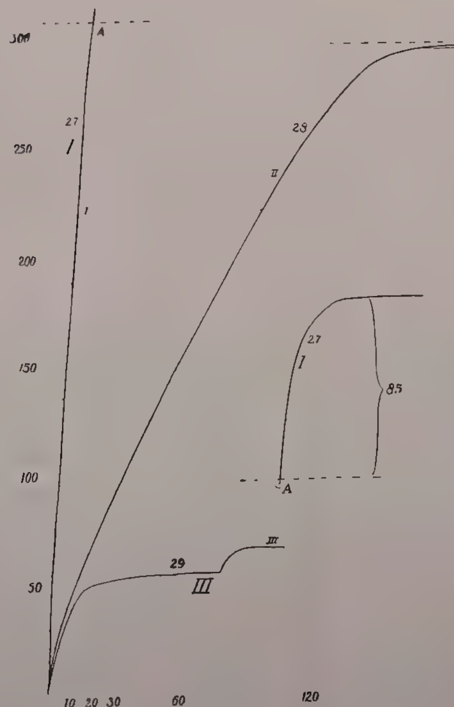
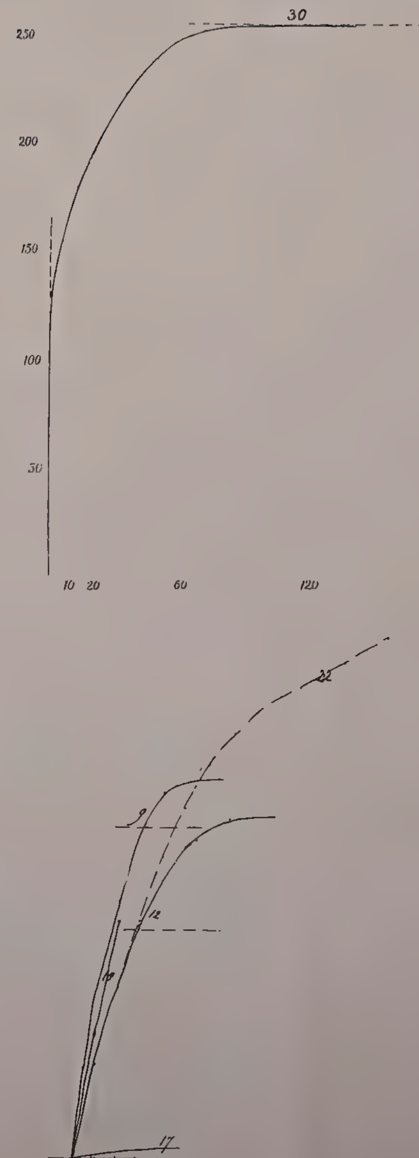


Fig. 2.







werd uitgevoerd met
vorige bij 25° en met 2250 omwentelingen van den

Opgenomen 291 ccm., berekend 294. [Dit te weinig is waarschijnlijk te wijten aan een vrij belangrijke temperatuurswijziging in de omgeving van de gasburet, gedurende de proef, waardoor de volume-berekening minder nauwkeurig is geweest]. De reductie had zeer regelmatig plaats zonder belangrijke paralyse, ten teeken, dat de H_2 nog wel eenige O_2 bevatte.

Toch is het verschil in snelheid met de zuurstofhoudende H_2 zeer treffend, gelijk uit onderstaand tabelletje blijken moge.

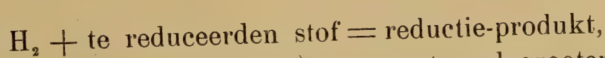
N°.	Gasopname der kaneelzure methylester	5 min.	10 min.	15 min.	20 min.	Duur der Reductie	N°. der graph. voorstelling
I	In H_2 met 4.8 % O_2	66	120	175	230	60′	27
II	„ H_2 „ weinig O_2	25	40	52	64	180′	28
III	Vereeniging der H_2 en O_2	20	35	44	49		29
	Verschil I—III	46	85	131	181		

Wanneer wij nu ook zien, dat de oxydatie van de H_2 vrij langzaam geschiedt (III), komen wij tot het besluit, dat de beide reacties: de oxydatie van de H_2 en de reductie van de ester, elkander zeer gunstig beïnvloeden.

Men zoude hierbij kunnen vermoeden, dat, tengevolge van de aanwezigheid van de zuurstof, het palladium voordurend van een paralyselaagje ontdaan wordt, waardoor het aantal atomen, dat voor de reductie-reactie beschikbaar komt, grooter is dan wanneer er geen O_2 aanwezig is. Dan zoude echter het paralyseeren van den katalysator, wanneer er geen reduceerbare stof aanwezig is, niet te begrijpen zijn. Wellicht speelt het oplosmiddel, de 80 % alkohol, welke door de zuurstof ongetwijfeld ook zal worden aangegrepen en in aldehyd omgezet, een gewichtige rol.

Een nadere studie zal dit punt moeten ophelderen, in ieder geval blijkt deze katalytische reductie veel ingewikkelder te zijn, dan men oogenschijnlijk zoude vermoeden.

Zeker is, dat men de snelheid der hydreering aanmerkelijk kan wijzigen door een neven-reactie, die oogenschijnlijk met de eigenlijke reactie:



$$H_2 + \text{te reduceerden stof} = \text{reductie-produkt},$$

niets te maken heeft, zoodat wij nog met veel grootere zekerheid tot het besluit komen, dat wij dan ook de snelheid dezer *reactie* niet gemeten hebben.

De vraag of wij bij het gebruik van colloidale katalysatoren deze reactie-snelheid ooit zullen kunnen meten kan nu nog niet opgelost worden.

Wij zouden er in moeten slagen deze katalysatoren in zoodanigen toestand in het reactie-mengsel te brengen en de reactie zoodanig te laten verloopen, dat er van het vormen van paralyse-lagen geen sprake kan zijn; de rol, die de zuurstof in onze proefnemingen gespeeld heeft, geeft echter voorloopig weinig hoop, dat wij dit gemakkelijk zullen kunnen verwezenlijken.

§ 3. Wanneer wij de grafische voorstellingen beschouwen, zien wij vooral bij die hydreeringen met zuurstofarme gasmengsels een sterke kromming, welke op paralyse wijst.

Deze paralyse treedt blijkbaar eerder op bij de kaneelzure aethylester dan bij de methylester, ook vlokte er herhaaldelijk een deel van den katalysator uit.

Om het verschijnsel wat duidelijker te doen uitkomen, werd in den aanvang minder Pd-sol toegevoegd.

Bij N°. 23 werd eerst 2 ccm. gebezigd, na 30′ nog 3 ccm. toegevoegd. Hoewel de snelheid na de tweede toevoeging zeer groot was trad toch vrij spoedig een sterke vertraging in.

Wanneer uitgegaan werd van 1 ccm. sol, was de snelheid spoedig tot 0 gedaald; voegde men dan echter een tweede ccm. sol toe, dan was de aanvangssnelheid van dezelfde orde van grootte en soms zelfs iets grooter dan wanneer men direkt van 2 ccm. sol was uitgegaan. Met het oog op het nooit volkomen gelijke zuurstofgehalte moeten wij zeer voorzichtig zijn met het trekken van een conclusie. Men kan echter met zekerheid besluiten, dat de paralyse van de eerste hoeveelheid sol door de tweede niet in dezelfde mate wordt ondervonden, daar er anders zoo goed als geen hydreering zoude hebben plaatsgevonden. De eerste hoeveelheden sol zullen wellicht een onzuiverheid van onbekenden aard vastleggen; misschien kan de tweede hoeveelheid de paralyseerende stof (?) ten deele van de eerste hoeveelheid overnemen. Een nadere studie is gewenscht.

§ 4. Ook bij de undekyleenzure aethylester was bij de eerste proefnemingen (N°. 4—7, zonder thermostaat) een sterke vertraging in het tweede gedeelte van de hydreering waargenomen.

Ditzelfde trad bij het undekyleenzuur in bij gebruik van zuurstof-arme H_2. 2.0237 gr. werden opgelost in 100 ccm. 80 % alkohol + 4 ccm. Pd-sol; gebezigd 252.5 ccm, berekend 253 ccm. (N°. 30).

De eerste 130 ccm. werden in 5 minuten opgenomen, toen trad

een zeer geprononceerde vertraging in, in de volgende 5 min. werden 24 cmm., en de daarop volgende 5′ 16 en zoo vervolgens. Tegelijkertijd was ook een uitvlokking ingetreden, die na afloop der reductie volledig bleek.

Daar een oplossing van undekyleenzuur + 4 ccm. Pd-sol dagen lang onveranderd bleef, kan dit dus òf aan het gevormde undekaanzuur, òf aan de reductie zelve, òf aan beide geweten worden. Uit een proef met undekaanzuur bleek deze verbinding inderdaad de sol in 80 °/₀ alkohol uit te vlokken.

Nu behoeft een uitvlokking natuurlijk geen paralyse tot noodzakelijk gevolg te hebben; daar echter het eerste verschijnsel een zichtbaar teeken is van de verkleining van het oppervlak van den katalysator is het toch wel zeer waarschijnlijk, dat in dit geval de vermindering van de reactie-snelheid verband houdt met de uitvlokking.

Het spreekt wel van zelf, dat bij de bepaling van de hydreeringssnelheden, met de mogelijkheid van de paralyse steeds rekening is te houden en dat alle gevallen, waarbij uitvlokking intreedt voor de vergelijking dezer snelheden van weinig waarde zijn.

Wij geven daarom een overzicht der stoffen, die de Pd-sol bij gew. temp. direkt of na korten tijd volledig uitvlokken:

in waterige opl.: verdund HCl, verdunde KOH; in 80 °/₀ alkohol undekaanzuur, kaneelzuur, phenol, acrylzure methylester, isocrotonzuur, oliezuur, ijsazijn, propionzuur, boterzuur, valeriaanzuur, capronzuur, caprinezuur, laurinezuur, palmitinezuur.

Daarentegen bleef de sol langen tijd goed:

in waterige oplossing bij toevoeging van verdund zwavelzuur, azijnzuur tot 80 °/₀, verdunde soda, undekyleenzuur, undekyleenzure aethylester, kaneelzure methyl- en -aethylester. Verdund salpeterzuur loste het metaal op.

Wanneer wij de hier beschreven verschijnselen overzien, dan verkrijgen wij wel den indruk, dat zelfs bij deze zoo eenvoudig schijnende katalytische reductie, nml. een afloopende reactie met een elementairen katalysator, de gebeurtenissen veel ingewikkelder zijn en veel gevoeliger voor nevenomstandigheden dan men verwachten kon.

Eerst wanneer deze voldoende zijn bestudeerd, zoodat zij geheel onder de contrôle der proefnemingen kunnen gebracht worden, kan een mathematische behandeling vruchten dragen.

Sterrekunde. — De Heer DE SITTER biedt eene mededeeling aan: *„Over de kromming der ruimte"*.

1. EINSTEIN heeft,[1]) om eene volkomen relatieve opvatting van de traagheid mogelijk te maken, de oorspronkelijke veldvergelijkingen van zijne theorie vervangen door:

$$G_{\mu\nu} - \tfrac{1}{2} g_{\mu\nu} \lambda = - \varkappa T_{\mu\nu} + \tfrac{1}{2} \varkappa g_{\mu\nu} T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

In mijne vorige mededeeling[2]) heb ik twee verschillende stelsels $g_{\mu\nu}$ besproken, die aan deze vergelijkingen voldoen. Het stelsel A is dat van EINSTEIN, waarin de ruimte is gevuld met materie met de gemiddelde densiteit ϱ_0. Als de toestand stationnair is en alle materie in rust zonder inwendige spanningen of druk, zijn dan alle $T_{\mu\nu} = 0$ behalve $T_{44} = g_{44}\, \varrho_0$. In het stelsel B bestaat deze „wereldmaterie" niet; men heeft $\varrho_0 = 0$ en dus alle $T_{\mu\nu} = 0$. Voor het lijn-element in de beide stelsels gaf ik daar de uitdrukkingen

$$ds^2 = - R^2 \{ d\chi^2 + \sin^2 \chi \, [d\psi^2 + \sin^2 \psi \, d\vartheta^2] \} + c^2 dt^2, \quad . \quad . \quad (2A)$$

$$ds^2 = - R^2 \{ d\omega^2 + \sin^2 \omega \, [d\chi^2 + \sin^2 \chi \, (d\psi^2 + \sin^2 \psi \, d\vartheta^2)] \} \, . \quad (2B)$$

In het stelsel A is

$$\lambda = \frac{1}{R^2} \quad , \quad \varkappa\varrho_0 = 2\lambda, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3A)$$

en in B

$$\lambda = \frac{3}{R^2} \quad , \quad \varrho_0 = 0 . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3B)$$

In het stelsel A zijn χ, ψ, ϑ reëele hoeken, in B zijn ψ en ϑ ook reëel, doch ω en χ imaginair. Stelt men echter

$$\sin \omega \sin \chi = \sin \zeta \quad , \qquad r = R\zeta,$$

$$\tan \omega \cos \chi = \tan i\eta \, , \qquad t = R\eta,$$

---

[1]) A. EINSTEIN, *Kosmologische Betrachtungen zur Allgemeinen Relativitätstheorie*, Sitzungsber., Berlin 8 Febr. 1917, blz. 142.

[2]) W. DE SITTER, *Over de relativiteit der traagheid*, deze Verslagen, 31 Maart 1917, Deel XXV, blz. 1268.

Op blz. 1271 van die mededeeling, in de noot, wordt gezegd dat de vier-dimensionale wereld is voor te stellen als een twee-bladige hyperboloïde in de vijf-dimensionale wereld, die door de „stereographische projectie" op een euclidische vier-dimensionale ruimte wordt afgebeeld. Dit is onjuist: de hyperboloïde is *een*-bladig. Hare afbeelding vult slechts een deel van de euclidische vier-dimensionale ruimte, het andere deel, buiten de grens-hyperboloïde $1 + \sigma h^2 = 0$, die daar (a) genoemd wordt, is de afbeelding van de geconjugeerde hyperboloïde.

waar $i = \sqrt{-1}$, dan zijn ζ en η reëel en $(2B)$ gaat over in:

$$ds^2 = - dr^2 - R^2 \sin^2 \frac{r}{R} [d\psi^2 + \sin^2 \psi \, d\vartheta^2] + \cos^2 \frac{r}{R} c^2 dt^2 . \quad . \quad (4B)$$

Voert men nu ook in A in $r = R\chi$, dan wordt $(2\ A)$:

$$ds = - dr^2 - R^2 \sin^2 \frac{r}{R} [d\psi^2 + \sin^2 \psi \, d\vartheta^2] + c^2 dt^2 . \quad . \quad . \quad . \quad (4A)$$

De stelsels A en B verschillen nu alleen in g_{44}. Ter vergelijking kan men hier nog bijvoegen het stelsel C, waarin

$$\lambda = 0 \quad , \quad \varrho_0 = 0 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3C)$$

met het lijn-element

$$ds^2 = - dr^2 - r^2 [d\psi^2 + \sin^2 \psi \, d\vartheta^2] + c^2 dt^2 \; . \; . \; . \quad (4C)$$

Zoowel A als B gaan in C over voor $R = \infty$.

Verplaatst men in A den oorsprong van het coördinatensysteem naar een ruimtepunt $\chi_1, \psi_1, \vartheta_1$, en in B naar een tijd-ruimte-punt $\omega_1, \chi_1, \psi_1 . \vartheta_1$, dan behoudt het lijnelement den vorm $(2\ A)$ resp. $(2\ B)$, die dan weer door dezelfde transformaties in $(4\ A)$ en $(4\ B)$ kunnen worden veranderd. Hierbij blijft in A natuurlijk de variabel t, die aan de transformatie niet deelneemt, onveranderd. In B echter is t na de transformatie in het algemeen niet meer dezelfde.

In het volgende zal ik, voor de stelsels A en B, kortheidshalve stellen

$$\chi = \frac{r}{R}$$

In het stelsel B is dan deze χ niet dezelfde als die in de formule $(2\ B)$, maar χ is wat boven ζ genoemd werd. Evenwel zal ik r, en niet χ, als coördinaat blijven gebruiken.

2. In de algemeene relativiteits-theorie is er geen principieel verschil tusschen traagheid en gravitatie. Evenwel zal het bevorderlijk voor de duidelijkheid zijn dit verschil toch te blijven maken. Wij noemen dus een veld waarin het lijn-element in een der vormen $(4\ A)$, $(4\ B)$ of $(4\ C)$ kan gebracht worden met de condities $(3\ A)$, $(3\ B)$ of $(3\ C)$, een zuiver traagheidsveld, zonder gravitatie. Als de $g_{\mu\nu}$ van deze waarden afwijken zullen wij zeggen dat er ook gravitatie aanwezig is. Deze gravitatie wordt voorgebracht door materie, die ik „gewone", of „graviteerende materie" zal noemen, en waarvan de densiteit ϱ_1 moge zijn. In de stelsels B en C bestaat er geen andere dan deze gewone materie. In het stelsel A daarentegen is de geheele ruimte gevuld met materie, die echter, in het eenvoudige geval dat het lijn-element door $(2\ A)$ of $(4\ A)$ kan voorgesteld worden, geen „gravitatie", maar alleen „traagheid"

voortbrengt. Deze materie heb ik „wereldmaterie" genoemd, en hare densiteit is ϱ_0. Gerekend over ruimte-eenheden van voldoende grootte is deze ϱ_0 overal dezelfde. Plaatselijk kan zij echter veranderlijk zijn: de wereldmaterie kan tot lichamen van grootere densiteit gecondenseerd zijn, of ook plaatselijk een kleinere densiteit hebben, of geheel ontbreken. Men zal volgens EINSTEIN zich moeten voorstellen dat *alle* gewone materie (aarde, zon, sterren, nevels etc.) aldus gecondenseerde wereldmaterie is, en misschien ook dat *alle* wereldmaterie aldus gecondenseerd is. Er is dus geen verschil van aard tusschen de wereldmaterie en de gewone of graviteerende materie, de gravitatie wordt voortgebracht door plaatselijke afwijkingen in de densiteit van de wereldmaterie.

3. Wij zullen eerst de gravitatie verwaarloozen en alleen het traagheidsveld beschouwen. Het drie-dimensionale lijn-element is in de beide stelsels A en B:

$$d\sigma^2 = dr^2 + R^2 \sin^2 \frac{r}{R} \left[d\psi^2 + \sin^2 \psi \, d\vartheta^2\right].$$

Als R positief is en eindig, is dit het lijn-element van een drie-dimensionale ruimte met constante positieve kromming. Er zijn twee zulke ruimtevormen, n.l. de ruimte van RIEMANN [1]) of *spherische ruimte* (doppelt-elliptisch, naar KLEIN) en de *elliptische ruimte* (einfach-elliptisch), die door NEWCOMB [2]) is onderzocht. In de spherische ruimte snijden alle „rechte" (d. i. geodetische) lijnen, die door een punt gaan, elkaar nog in een tweede punt, het „tegenpunt" van het eerste, dat op den afstand πR van het eerste punt ligt; in de elliptische ruimte snijden twee rechte lijnen elkaar slechts in één punt. In beide ruimtes is de rechte lijn gesloten; in de spherische ruimte is hare geheele lengte $2\pi R$, in de elliptische πR. In de eerste is de grootst mogelijke afstand tusschen twee punten πR, in de tweede $\frac{1}{2}\pi R$. Beide ruimtes zijn eindig, doch onbegrensd. Het volume van de geheele spherische ruimte is $2\pi^2 R^3$, dat van de elliptische ruimte is $\pi^2 R^3$. Voor waarden van r die klein zijn ten opzichte van R. verschillen beide ruimtes slechts onmerkbaar van de euclidische.

Het bestaan van het tegenpunt, waar alle van een punt uitgaande lichtstralen elkaar weer snijden, en waar ook, zooals beneden blijken zal, de gravitatiewerking van een materieel punt (al is zijne massa

---

1) *Ueber die Hypothesen welche der Geometrie zu Grunde liegen* (1854).

2) *Elementary theorems relating to geometry of three dimensions and of uniform positive curvature*, CRELLE's Journal Bd. 83, blz. 293 (1877).

nog zoo klein) oneindig groot wordt, is wel een bezwaar tegen de spherische ruimte, en leidt er toe liever de elliptische aan te nemen. Men kan deze op de euclidische ruimte afbeelden door de transformatie

$$\mathrm{r} = R \tan \chi \,. \qquad (5)$$

Het lijn-element wordt dan voor de twee stelsels A en B:

$$ds^2 = -\frac{dr^2}{\left(1+\frac{\mathrm{r}^2}{R^2}\right)^2} - \frac{\mathrm{r}^2\,[d\psi^2 + \sin^2\psi\, d\vartheta^2]}{1+\frac{\mathrm{r}^2}{R^2}} + c^2\,dt^2 \,. \qquad (6A)$$

$$ds^2 = -\frac{dr^2}{\left(1+\frac{\mathrm{r}^2}{R^2}\right)^2} - \frac{\mathrm{r}^2\,[d\psi^2 + \sin^2\psi\, d\vartheta^2]}{1+\frac{\mathrm{r}^2}{R^2}} + \frac{c^2\,dt^2}{1+\frac{\mathrm{r}^2}{R^2}} \,. \qquad (6B)$$

Voor $\mathrm{r} = \infty$ worden in het stelsel A alle $g_{\mu\nu} = 0$, behalve g_{44}, die 1 blijft. In het stelsel B wordt ook $g_{44} = 0$.

4. De wereldlijnen van lichttrillingen zijn geodetische lijnen in de vier-dimensionale tijd-ruimte. De projecties hiervan op de drie-dimensionale ruimte zijn de lichtstralen. In het stelsel A met de coördinaten r, ψ, ϑ zijn deze lichtstralen ook geodetische lijnen van de drie-dimensionale ruimte, en de lichtsnelheid is constant. In het stelsel B is dit niet zoo. De lichtsnelheid is daar, in radieele richting, $v = c \cos \chi$. Men kan echter in B wel ruimte-coördinaten invoeren, zoodanig dat ook hier de lichtsnelheid in radieele richting constant wordt. Noemt men den voerstraal in deze nieuwe maat gemeten h, dan moet dus

$$\cos \chi \, dh = dr$$

zijn. Deze vergelijking wordt geïntegreerd door

$$\sinh \frac{h}{R} = \tan \frac{r}{R} \qquad (7)$$

Natuurlijk kan men ook in A deze transformatie uitvoeren. Het lijnelement wordt dan

$$ds^2 = \frac{-dh^2 - \sinh^2 \frac{h}{R}\,[d\psi^2 + \sin^2\psi\, d\vartheta^2]}{\cosh^2 \frac{h}{R}} + c^2\,dt^2 \qquad (8A)$$

$$ds^2 = \frac{-dh^2 - \sinh^2 \frac{h}{R}\,[d\psi^2 + \sin^2\psi\, d\vartheta^2] + c^2\,dt^2}{\cosh^2 \frac{h}{R}} \,. \qquad (8B)$$

Het drie-dimensionale lijn-element

$$d\sigma'^2 = dh^2 + \sinh^2 \frac{h}{R}\,[d\psi^2 + \sin^2\psi\, d\vartheta^2]$$

is dat van de ruimte met constante negatieve kromming: de *hyperbolische,* of pseudospherische ruimte, of ruimte van LOBATSCHEWSKY. In de coördinaten van deze ruimte gemeten zijn dus, in het stelsel B, de lichtstralen rechte, d.i. geodetische, lijnen, en de lichtsnelheid is constant, en wel in alle richtingen, hoewel het coördinatensysteem bepaald is door de conditie dat zij constant zou zijn in de radieele richting. Ook in dit coördinatensysteem worden in het oneindige in B alle $g_{\mu\nu} = 0$ en in A alle behalve g_{44}, die 1 blijft.

Voor $h = \infty$ is $r = \frac{1}{2}\pi R$. De geheele elliptische ruimte wordt dus door de transformatie (7) afgebeeld op de geheele hyperbolische ruimte. Voor grootere waarden van r wordt h negatief. Nu is echter een punt $(-h, \psi, \vartheta)$ hetzelfde als $(h, \pi - \psi, \pi + \vartheta)$. De afbeelding van de spherische ruimte vult derhalve de hyperbolische ruimte tweemaal. Hetzelfde geldt voor de afbeelding, door (5), van de elliptische en de spherische ruimte op de euclidische.

5. Wij denken ons de zon geplaatst in den oorsprong van het coördinatenstelsel, en de afstand zon—aarde noemen wij a. Wij verwaarloozen nog steeds de gravitatie.

In het stelsel A zijn dan de lichtstralen „rechte" lijnen en is de lichtsnelheid constant in de coördinaten r, ψ, ϑ (elliptische of spherische ruimte).

In het stelsel B geldt hetzelfde voor de coördinaten h, ψ, ϑ (hyperbolische ruimte).

In het stelsel A gelden dus voor driehoeken gevormd uit lichtstralen, en beschreven in de coördinaten r, ψ, ϑ, de gewone formules der bolvormige trigonometrie. De parallax p van een ster op den afstand r van de zon is dus bepaald door de formule

$$tan\, p = sin \frac{a}{R} cot \frac{r}{R},$$

of, daar het quadraat van a/R te verwaarloozen is,

$$p = \frac{a}{R} cot \frac{r}{R} = \frac{a}{\mathrm{r}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9A)$$

In het stelsel B heeft men evenzoo, in de coördinaten h, ψ, ϑ:

$$tan\, p = sinh \frac{a}{R} \, coth \frac{h}{R},$$

of

$$p = \frac{a}{R} coth \frac{h}{R} = \frac{a}{R \sin \chi} = \frac{a}{\mathrm{r}} \sqrt{1 + \frac{\mathrm{r}^2}{R^2}} \quad . \; . \; . \; . \quad (9B)$$

In het stelsel A wordt dus $p = 0$ voor $r = \frac{1}{2}\pi R$, d.i. voor den grootsten afstand die in de elliptische ruimte mogelijk is. Nam men

de spherische ruimte aan, zoodat nog grootere afstanden konden voorkomen, dan zou daarvoor p negatief worden, en voor $r = \pi R$ zou $p = -90°$ worden. In het stelsel B kan de parallax niet kleiner worden dan

$$p_0 = \frac{a}{R},$$

welke waarde zij bereikt voor $r = \frac{1}{2}\pi R$, $h = \infty$. Voor grootere waarden van r (in de spherische ruimte) neemt p weer toe, en voor $r = \pi R$ zou $p = +90°$ worden.

Reeds in 1900 gaf SCHWARZSCHILD [1]) een discussie van de mogelijke kromming der ruimte, uitgaande van de formules (9A) en (9B). Voor het stelsel B kan men uit de gemeten parallaxen [2]) een onderste grens voor R afleiden. SCHWARZSCHILD vindt zoo $R > 4 . 10^6$ astronomische eenheden. In het stelsel A kan uit de waargenomen parallaxen geen grens voor R gevonden worden. Wel kan men natuurlijk in beide stelsels zulk een grens afleiden uit *afstanden*, die op andere manier dan door parallax-meting bepaald of geschat zijn, immers die afstanden moeten (in de elliptische ruimte) kleiner zijn dan $\frac{1}{2}\pi R$. Op deze wijze vindt men ongetwijfeld een veel hoogere grens, van de orde van 10^{10} of nog hooger.

6. Daar de rechte lijnen gesloten zijn, moet men op het punt van den hemel 180° van de zon de van ons afgekeerde zijde van de zon zien. Daar dit niet het geval is, moet op den langen weg „rondom het heelal" nagenoeg al het licht geabsorbeerd worden. SCHWARZSCHILD schat dat een absorptie van 40 magnitudes voldoende is. Neemt men het resultaat van SHAPLEY [3]) aan, die vindt dat de absorptie, buiten het melkwegstelsel, geringer is dan 0^m01 in een afstand van 1000 parsecs, dan is voor een absorptie van 40 mag. een afstand noodig van $7 \cdot 10^{11}$ astronomische eenheden. In de elliptische ruimte moet dus $R > \frac{1}{4} \cdot 10^{12}$ zijn.

In het stelsel A kan men zich deze absorptie als door de wereldmaterie voortgebracht denken. Zij is ongeveer $^1/_{50}$ van die welke

[1]) *Ueber das zulässige Krümmungsmaass des Raumes*, Vierteljahrsschrift der Astron. Gesellschaft, Bd. 35. blz. 337.

[2]) Bedoeld is natuurlijk werkelijk gemeten parallax, niet parallax volgens de formule $p = a/r$ uit den afstand afgeleid, terwijl die afstand uit andere gegevens (vergelijking met radiale met transversale snelheid, absolute magnitudes, etc.) bepaald is. SCHWARZSCHILD neemt als zeker aan dat er sterren zijn met een parallax van 0″.05. Alle na dien tijd gemeten parallaxen zijn *relatieve* parallaxen, zoodat ook thans de limiet nog niet lager gesteld kan worden.

[3]) Contributions from the Mount Wilson Solar Observatory Nrs. 115—117.

door KING [1]) aan zijne berekening van de densiteit der materie in de interstellaire ruimte werd ten grondslag gelegd. De voor deze absorptie benoodigde densiteit kan dus geschat worden op ongeveer $^1/_{50}$ van de door KING gevondene, d. i. in astronomische eenheden $\varrho_0 = \frac{3}{2} \cdot 10^{-14}$. De hiermede overeenkomende waarde van R (zie § 8) is $R = 2 \cdot 10^{10}$. De geheele absorptie over den afstand πR zou dan slechts ongeveer 3.6 magnitudes bedragen. Om de benoodigde absorptie van 40 magnitudes te krijgen moet dus de densiteit vergroot worden, en derhalve R kleiner aangenomen worden. Men vindt dan ongeveer $\varrho_0 = 2 \cdot 10^{-12}$, $R = 2 \cdot 10^9$. Natuurlijk is aan deze getallen geen gewicht toe te kennen, daar vele van de gebruikte gegevens nog zeer onzeker en hypothetisch zijn.

Op het stelsel B is deze geheele redeneering niet van toepassing, daar het licht een oneindigen tijd zou behoeven om den „weg om de wereld” af te leggen. Immers de helft van dien tijd is

$$T = \int_0^{\frac{1}{2}\pi R} \frac{1}{v}\, dr ,$$

en daar $V = c \cos \chi$, is $T = \infty$.

7. In het stelsel A is g_{44} constant, in B neemt g_{44} af met toenemende r. Hieruit volgt dat in het stelsel B de lijnen in de spektra van zeer ver verwijderde objecten verplaatst moeten zijn naar het rood. Deze verplaatsing door het traagheidsveld zou moeten gesuperponeerd zijn op de verplaatsing tengevolge van het zwaarteveld van de sterren zelve. Het is bekend dat de Helium-sterren een systematische verplaatsing vertoonen overeenkomende met een radiale snelheid van $+ 4.3$ Km/sec. Veronderstelt men dat ongeveer $^1/_8$ hiervan voortgebracht wordt door het zwaartekrachtsveld van de sterren zelve [2]), dan zou op den gemiddelden afstand den Helium-sterren moeten zijn.

$$f = 1 - 2 \,.\, 10^{-5} = \cos^2 \frac{r}{R} .$$

Neemt men voor dien gemiddelden afstand $r = 3 \cdot 10^7$ (overeenkomend met een parallax van 0″·007 volgens de gewone formule $p = a/r$), dan vindt men zoo $R = \frac{2}{3} \,.\, 10^{10}$. Ook voor de M-sterren, wier gemiddelde afstand na dien der Helium-sterren vermoedelijk het grootst is, vindt CAMPBELL [3]) een systematische verschuiving van dezelfde orde. De andere sterren, wier afstanden kleiner zijn, hebben

[1]) Nature, Vol. 95, blz. 701 (Aug. 26, 1915).

[2]) Vgl. DE SITTER, *On* EINSTEIN's *theory of gravitation and its astronomical consequences*, Monthly notices, Vol. 76, blz. 719.

[3]) Lick Bulletin, Vol. 6, blz. 127.

een veel kleinere systematische verschuiving naar rood, die zeer goed alleen aan het zwaarteveld der sterren zelve kan worden toegeschreven.

In den laatsten tijd zijn van enkele nevels [1]) enorme radiale snelheden waargenomen, van de orde van 1000 km/sec. Neemt men 600 km/sec. en vat men dit op als eene verschuiving naar het rood, voortgebracht door het traagheidsveld, dan zou hieruit met de boven gevonden waarde van R voor den afstand van die nevels volgen ongeveer $r = 4 \cdot 10^8 = 2000$ parsecs. Het is waarschijnlijk dat de afstand dier nevels veel grooter is. [2])

Voor de kleine Magellaansche wolk vindt HERZSPRUNG een afstand $r > 6 \cdot 10^9$, terwijl WILSON voor de radiale snelheid vindt $+ 150$ km/sec. Hieruit zou volgen $R > 4 \cdot 10^{11}$.

Evenwel is omtrent *systematische* verschuiving naar het rood van spektraallijnen van nevels, etc. nog niets met zekerheid bekend.

Mocht in de toekomst blijken dat inderdaad zeer ver verwijderde objecten systematisch positieve radiale snelheden hebben, dan zou dit een aanwijzing zijn dat het stelsel B, en niet A, het ware zou zijn. Afwezigheid van een dergelijke systematische verschuiving der spektraallijnen daarentegen zou geïnterpreteerd kunnen worden hetzij als pleitend voor het stelsel A, hetzij als wijzend op een nog grootere waarde van R in het stelsel B.

8. SCHWARZSCHILD bepaalde in de reeds geciteerde verhandeling de waarde van R voor de elliptische ruimte uit de voorwaarde dat de ruimte groot genoeg moest zijn om het geheele melkwegstelsel te bevatten zonder dat de stersdichtheid ergens grooter was dan in de onmiddellijke omgeving van de zon. Afgezien nog van de consideratie dat er toch in de ruimte plaats moet zijn voor meer dan alléén ons melkwegstelsel, is deze redeneering op het stelsel A niet van toepassing, daar uit de veldvergelijkingen een betrekking volgt tusschen

1) N.G.C. 4594 { PEASE + 1180 km/sec.
SLIPHER + 1190 „
N.G.C. 1068 { SLIPHER + 1100 „
PEASE + 765 „
MOORE + 910 „

Evenwel schijnt de Andromeda-nevel een aanzienlijke negatieve radiale snelheid te hebben, nl.

{ WRIGHT — 304 km/sec.
PEASE — 329 „
SLIPHER — 300 „

2) EDDINGTON (Monthly Notices, Vol. 77, blz. 375) schat $r > 100000$ parsecs. Dit zou, met een radiale snelheid van 600 km/sec. geven $R > 3.10^{11}$.

de gemiddelde densiteit en de gezamentlijke massa van alle materie, die in strijd is met de conditie van SCHWARZSCHILD.

Men heeft

$$\varkappa\varrho_0 = \frac{2}{R^2}.$$

Het volume van de elliptische ruimte is $\pi^2 R^3$. De geheele massa is dus $\pi^2 R^3 \varrho_0$, of

$$M = \frac{2\pi^2}{\varkappa} . R.$$

Neemt men voor M de massa van het melkwegstelsel, waarvoor wij kunnen aannemen [1] $\frac{1}{3} \cdot 10^{10}$ (zon $= 1$), dan vindt men $R = 41$, d. i. ongeveer $1^1/_2$ maal de afstand van Neptunus tot de zon. Dit is natuurlijk absurd. Gaat men daarentegen uit van de densiteit en neemt men voor ϱ_0 de waarde in de onmiddellijke omgeving van de zon, die geschat kan worden op ongeveer 80 sterren in een volume eenheid van KAPTEYN (kubus van 10 parsec ribbe), of $\varrho_0 = 10^{-17}$ in astronomische eenheden, dan vindt men $R = 9 \cdot 10^{11}$. De totaalmassa zou dan worden $M = 7 \cdot 10^{19}$, zoodat het melkwegstelsel slechts een geheel te verwaarloozen klein gedeelte van alle materie zou uitmaken.

Er zijn vele gegevens die er op wijzen dat er buiten ons melkwegstelsel nog andere dergelijke stelsels bestaan, wier onderlinge afstanden groot zijn in vergelijking met hunne afmetingen. Neemt men voor dezen onderlingen afstand gemiddeld 10^{10}, dan zou een elliptische ruimte met $R = 9 \times 10^{11}$ 7 millioen melkwegstelsels kunnen bevatten, waarvan natuurlijk maar een zeer gering aantal ons door waarnemingen bekend is. Als zij echter alle werkelijk bestonden zou hun gezamentlijke massa ongeveer $2 \cdot 10^{16}$ zijn, dus zou nog slechts één drieduizendste deel der wereldmaterie tot „gewone” materie gecondenseerd zijn. Het is wel mogelijk een wereldbeeld te ontwerpen waarin *alle* wereldmaterie tot melkwegstelsels gecondenseerd is, of ten minste kan zijn. Men moet dan voor ϱ_0 niet nemen de dichtheid *in* het melkwegstelsel, maar de gemiddelde dichtheid gerekend over een ruimte-eenheid die groot is ten opzichte van den onderlingen afstand der melkwegstelsels. Met de boven aangenomen numerieke gegevens komt men dan tot $R = 5 \cdot 10^{13}$, en er zouden ruim een billioen melkwegstelsels zijn.

Dit alles is natuurlijk zeer vaag en hypothetisch. De waarnemingen geven ons alleen zekerheid omtrent het bestaan van ons eigen melkwegstelsel, en waarschijnlijkheid omtrent eenige honderden

[1]) Volgens mededeeling van Prof. KAPTEYN.

andere. Al wat daarbuiten gaat is extrapolatie. Ik wil er nog even op wijzen dat hoe kleiner ϱ_0 wordt, en hoe grooter de ruimte-eenheid is die men moet nemen om de werkelijke verdeeling der materie als eene met uniforme densiteit te kunnen opvatten, des te kleiner wordt het verschil tusschen het wereldbeeld van de stelsels A en B.

9. Wij gaan nu over tot het geval dat er wel gravitatie is, die dus wordt voortgebracht door „gewone" materie, met de densiteit ϱ_1. Ik zal alleen het veld beschouwen van een kleinen bol om den oorsprong van het coördinatenstelstel, dien ik kortheidshalve de „zon" zal noemen.

In het stelsel A veronderstel ik dus dat de wereldmaterie overal de constante densiteit ϱ_0 heeft, behalve voor waarden van r kleiner dan de straal van de zon, dien ik R zal noemen. Binnen de zon is de densiteit[1]) $\varrho = \varrho_0 + \varrho_1$. In het stelsel B is $\varrho = \varrho_1$, en deze is nul, behalve voor $r < \mathrm{R}$.

Het lijn-element is dan van den vorm

$$ds^2 = -a dr^2 - b \left[d\psi^2 + \sin^2 \psi \, d\vartheta^2 \right] + f c^2 dt^2 ,$$

en als de toestand stationnair is zijn a, b, f functies van r alleen. De vergelijkingen worden eenvoudiger als men invoert

$$l = lg\, a \;, \qquad m = lg\, b \;. \qquad n = lg\, f \,.$$

Duidt men differentiaalquotienten naar r door accenten aan, dan vindt men:

$$G_{11} = m'' + \tfrac{1}{2} n'' + \tfrac{1}{2} m' (m' - l') + \tfrac{1}{4} n' (n' - l'),$$

$$\frac{a}{b} G_{22} = -\frac{a}{b} + \tfrac{1}{2} m'' + \tfrac{1}{4} m' (2\, m' + n' - l'),$$

$$-\frac{a}{f} G_{44} = \tfrac{1}{2} n'' + \tfrac{1}{4} n' (2\, m' + n' - l'),$$

$$G_{33} = \sin^2 \psi \, G_{22}.$$

Om nu de vergelijkingen (1) te kunnen opstellen moet men de waarde van $T_{\mu\nu}$ kennen. Als alle materie in rust is, en als er

[1]) Natuurlijk is dit niet geheel in overeenstemming met de hypothese van EINSTEIN, volgens welke de condensatie van de wereldmaterie in de zon zou moeten gecompenseerd worden door eene verdunning of ontbreken er van elders. De massa van de zon is echter zeer klein ten opzichte van de gezamenlijke massa, aanwezig in een volume-eenheid van zoodanige grootte, als genomen moet worden om de densiteit der wereldmaterie als constant te kunnen behandelen; wanneer wij dus deze compensatie verwaarloozen, is de massa aanwezig in de volume-eenheid die de zon bevat slechts *zeer* weinig grooter dan die in de andere volume eenheden. In de werkelijke natuur zullen dergelijke kleine afwijkingen van de homogeniteit toch altijd als mogelijk moeten beschouwd worden, en slechts tot kleine afwijkingen in het gravitatieveld mogen leiden.

geenerlei spanning of druk in de materie bestaat, zijn deze: $T_{44} = g_{44}\,\varrho$, alle andere $T_{\mu\nu} = 0$. Deze waarden noem ik $T_{\mu\nu}{}^0$. Neemt men deze aan, dan worden de vergelijkingen (1), na een eenvoudige reductie

$$n'' + n'(m' + \tfrac{1}{2}n' - \tfrac{1}{2}l') = a(\varkappa\varrho - 2\lambda), \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

$$m'' + \tfrac{1}{2}m'(m' - n' - l') = -a\varkappa\varrho, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

$$-\frac{a}{b} + \tfrac{1}{2}m'(n' + \tfrac{1}{2}m') = -a\lambda. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Het blijkt gemakkelijk dat deze voldaan zijn, als men $\varrho = \varrho_0$ stelt, en voor $g_{\mu\nu}$ de waarden neemt overeenkomende met een der vormen ($4A$), ($4B$), ($4C$) van het lijn-element met de condities ($3A$), ($3B$), ($3C$). Evenzoo voldoen ook ($6A$), ($6B$) en ($8A$), ($8B$), als de accenten in (10), (11), (12) differentiaalquotiënten naar r, resp. h aangeven. In het zuivere traagheidsveld is dus $T_{\mu\nu} = T_{\mu\nu}{}^0$, d.i. door de traagheid alleen treden in de wereldmaterie geen spanningen op.

Is echter de massa van de zon niet nul, dan kan een stationnaire evenwichtstoestand, waarbij alle materie in rust is, niet bestaan zonder dat in die materie spanningen optreden. De $T_{\mu\nu}$ zijn dan verschillend van $T_{\mu\nu}{}^0$. Wordt de wereldmaterie opgevat als een continue „vloeistof", dan kan deze verondersteld worden in rust te zijn, maar er moet dan daarin een spanning of druk heerschen. Wordt zij opgevat als bestaande uit discrete materieele punten, dan kunnen deze niet in rust zijn. Het verschil $T_{\mu\nu} - T_{\mu\nu}{}^0$ wordt nul met ϱ, want voor $\varrho = 0$ verdwijnen zoowel $T_{\mu\nu}$ als $T_{\mu\nu}{}^0$. Dit verschil zal dus van den vorm $\varepsilon\,.\,\varrho$ zijn, waar ε van de orde van de door de zon voortgebrachte gravitatie is. In de rechter leden der vergelijkingen (1), dus ook in die van (10), (11), (12) komen dus correctietermen van de orde $\varkappa\,.\,\varepsilon\,.\,\varrho$. Worden deze verwaarloosd, dan zijn de vergelijkingen niet meer exact.

10. Als de massa van de zon klein is, zullen de waarden van a, b, f weinig afwijken van die in het zuivere traagheidsveld. Men kan dan, in het stelsel A, en voor de coördinaten r, ψ, ϑ, stellen

$$a = 1 + \alpha \quad , \quad b = R^2 \sin^2\chi\,(1 + \beta) \quad , \quad f = 1 + \gamma,$$

en men kan als eerste benadering de quadraten en producten van α, β, γ verwaarloozen. De vergelijkingen worden dan:

$$\gamma'' + \frac{2}{R}\gamma' \cot\chi = a\varkappa\varrho_1, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

$$\beta'' + \frac{\cot\chi}{R}(2\beta' - \alpha' - \gamma') + \frac{2\alpha}{R^2} = -a\varkappa\varrho_1 \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

$$\beta\,\mathrm{cosec}^2\chi - \alpha\cot^2\chi + (\beta' + \gamma')\frac{\cot\chi}{R} = 0. \quad . \quad . \quad (15)$$

Daar de accenten differentiaties naar $r = R \,.\, \chi$ aangeven, vindt men uit (13):

$$\gamma' \sin^2 \chi = \int_0^r a\, \varkappa \varrho_1 \sin^2 \chi \, dr$$

Buiten de zon is $\varrho_1 = 0$. Stelt men dus $R^2 \int_0^R a \varkappa \varrho_1 \sin^2 \chi \, dr = \mathrm{a}$, dan is buiten de zon:

$$\gamma' = \frac{\mathrm{a}}{R^2 \sin^2 \chi},$$

waaruit

$$\gamma = -\frac{\mathrm{a}}{R} \cot \chi = -\frac{\mathrm{a}}{\mathrm{r}}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Hieruit blijkt, dat voor $r = \frac{1}{2} \pi R$, dus voor den grootsten in de elliptische ruimte mogelijken afstand, $\gamma = 0$ wordt. Voor nog grooter afstanden, die alleen in de spherische ruimte mogelijk zijn, wordt γ positief, en tenslotte zou voor $r = \pi R$, g_{44} oneindig worden, zooals reeds boven (§ 3.) werd opgemerkt.

Tracht men nu uit (14) en (15) α en β te bepalen, dan stuit men op moeilijkheden. Het blijkt n.l. dat de vergelijkingen (13), (14), (15) met elkaar in strijd zijn. Vormt men de combinatie

$$(13) + (14) - 2\,.\,(15) - R \tan \chi \frac{d\,(15)}{dr}$$

dan vindt men

$$\gamma' \tan \chi = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

wat absurd is. Indien de vergelijkingen exact waren, moesten zij, tengevolge van de invariantie, van elkaar afhankelijk zijn. Zij zijn echter niet exact, maar in de rechterleden zijn, zooals boven reeds werd gezegd, termen van de orde $\varepsilon \,.\, \varkappa \varrho$ verwaarloosd, waar ε van de orde van α, β, γ is. In de wereldmaterie nu is [1] $\varkappa \varrho = \varkappa \varrho_0 = 2\lambda$, en men mag de correctie-termen alleen verwaarloozen als λ ook van de orde ε is. Dit wordt in de vergelijkingen (13), (14), 15) niet verondersteld. Wenscht men het wel te veronderstellen, dan moet men ook naar λ ontwikkelen. Men kan dan het coördinatenstelsel r, ψ, ϑ gebruiken. Wij stellen nu:

$$a = 1 + \alpha \quad , \quad b = \mathrm{r}^2 (1 + \beta) \quad , \quad f = 1 + \gamma$$

---

[1] Ook deze betrekking is natuurlijk, als er behalve de wereldmaterie nog „gewone" materie is, d.i. als de densiteit van de wereld-materie niet constant is, slechts als een benadering op te vatten, die weer een correctie behoeft van de orde $\lambda \,.\, \varepsilon$. (Zie ook § 11).

De vergelijkingen worden dan, als nu de accenten differentiaties naar r aangeven, tot de eerste orde nauwkeurig

$$\gamma'' + \frac{2}{r}\gamma' = \varkappa\varrho_1,$$

$$\beta'' + \frac{2}{r}\beta' - \frac{1}{r}(\alpha' + \gamma') = -\varkappa\varrho_1 - 2\lambda,$$

$$\beta - \alpha + r(\beta' + \gamma') = -\lambda r^2,$$

die inderdaad gemakkelijk blijken van elkaar afhankelijk te zijn. Men kan dus een willekeurige conditie toevoegen. Neemt men daarvoor b.v.

$$\alpha = 2\beta,$$

dan vindt men, tot de eerste orde, buiten de zon:

$$\alpha = -2\lambda r^2 + \frac{a}{r} \quad , \quad \beta = -\lambda r^2 + \tfrac{1}{2}\frac{a}{r} \quad , \quad \gamma = -\frac{a}{r},$$

waar $a = \int_0^R \varkappa\,\varrho_1\, r^2\, dr$. Verwaarloost men a, dan zijn dit de termen van de eerste orde in de ontwikkeling van (6 A) naar machten van $\lambda = {}^1/R^2$.

11. Keeren wij terug tot de vergelijkingen (10), (11), 12). Deze moesten, als zij exact waren, van elkaar afhankelijk zijn. Zij zijn echter niet exact, zooals boven aangegeven is, en zijn dus met elkaar in strijd. Vormt men de combinatie:

$$2 \,.\, \frac{d\,(12)}{dr} + 2\,[m' - l']\,.\,(12) - [m' + n']\,.\,(11) - m'\,.\,(10),$$

dan vindt men [1]):

$$0 = n'\,a\,\varkappa\varrho. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (18)$$

Derhalve de vergelijkingen zijn alleen van elkaar afhankelijk, d. i. een stationnaire toestand, waarbij alle materie in rust is, zonder dat er spanningen optreden, is alleen mogelijk als òf $\varrho = 0$, òf $n' = 0$, d. i. g_{44} = constant. In het stelsel A is nergens $\varrho = 0$, daar buiten de zon $\varrho = \varrho_0$ is. De bedoelde evenwichtsstand is dus alleen mogelijk met g_{44} = const, en dan volgt uit (10) dat $\varkappa\varrho - 2\lambda = \varkappa\varrho_1 = 0$ moet zijn, d. i. er mag geen „gewone" materie bestaan. Als deze wel bestaat, zijn, niet alleen binnen die „gewone" materie, maar overal in de wereldmaterie, de $T_{\mu\nu}$ verschillend van $T_{\mu\nu}{}^0$. Men kan b.v. de wereldmaterie opvatten als een adiabatische vloeistof

[1]) Het blijkt gemakkelijk dat (18) in (17) overgaat als men termen van hoogere orde dan de eerste verwaarloost.

zonder wrijving. Als deze verondersteld wordt in rust te zijn, moet men stellen

$$T_{ii} = -g_{ii}\,p \quad , \quad T_{44} = g_{44}\,\varrho_0,$$

waar p de druk in de wereldmaterie is. Ik vind dan

$$p = \varrho_0 \left(\frac{1}{\sqrt{f}} - 1 \right)$$

en, tot de eerste orde in a, voor de coördinaten r, ψ, ϑ:

$$\alpha = \beta = -\gamma = \mathbf{a} \cdot \left(\frac{\cos 2\chi}{R \sin \chi} + \frac{1}{R} \right),$$

$$\varkappa\varrho_0 = 2\lambda - 3\frac{\mathbf{a}}{R^3} = 2\lambda \left(1 - \tfrac{3}{2}\frac{\mathbf{a}}{R} \right).$$

De grootheid $\mathbf{a}/R$ is van de orde van 10^{-20}.

Voor $\chi = \frac{1}{2}\pi$ wordt dus $\gamma = 0$, en voor $\chi = \pi$ zou $\gamma = \infty$ worden, even als in de benaderde oplossing (16) waarbij p verwaarloosd werd.

Voor de planeten-beweging moet men tot de tweede orde gaan. Ik vind een periheel-beweging ten bedrage van

$$\delta\tilde{\omega} = -\tfrac{3}{2}\,\lambda\, a^2\, nt. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

die natuurlijk geheel te verwaarloozen is wegens de kleinheid van λa^2. In mijne vorige mededeeling [1]) werd geen periheelbeweging gevonden. Dit is toe te schrijven aan het feit dat daar de waarden $T_{\mu\nu}{}^0$ gebruikt werden in de wereldmaterie, dus de druk p verwaarloosd werd. De periheel-beweging (19) kan dus opgevat worden als voortgebracht door den druk dien de wereldmaterie uitoefent op de planeet. Zij zal geheel verdwijnen wanneer wij veronderstellen dat in de onmiddellijke omgeving der zon de wereldmaterie ontbreekt.

12. In het stelsel B zijn voor $\varrho = \varrho_1 = 0$, dus buiten de zon, de vergelijkingen van elkaar afhankelijk, en kunnen dus geïntegreerd worden.

Binnen de zon moet $n' a \varkappa \varrho_1$ van de tweede orde zijn, dus n' van de eerste orde. Stelt men

$$f = \cos^2\chi\,(1 + \gamma),$$

dan is $n' = -\dfrac{2}{R}\tan\chi + \dfrac{\gamma'}{1+\gamma}$, dus moet $\dfrac{\tan\chi}{R}$ van de eerste orde zijn.

Derhalve, daar $\chi = r/R$ moet $1/R^2$ van de eerste orde zijn, evenals in het stelsel A.

Ontwikkelt men f naar machten van $1/R$ dan heeft men, tot de eerste orde

$$f = 1 - \frac{r^2}{R^2} + \gamma,$$

---

[1]) Deze Verslagen, Deel XXV, blz. 1275, en de verbetering op blz. 1518.

Voor γ vindt men in de eerste benadering dezelfde waarde als in de stelsels B en C, n.l $\gamma = -\mathrm{a}/r$. Echter treedt hier ook nog de term $-{}^{r^2}/_{R^2}$ op. Hieruit volgt dat de gewone mechanica volgens de wet van NEWTON in het stelsel B alleen dan als eerste benadering kan genomen worden, als deze term, en dus ook $\lambda = {}^3/_{R^2}$, van de *tweede* orde is. Gaat men den invloed van den term $-{}^{r^2}/_{R^2}$ op de planetenbeweging na, dan vindt men een beweging van het perihelium ten bedrage van [1])

$$\delta\tilde{\omega} = \frac{3a^3}{2\mathrm{a}\,R^2}\,nt.$$

Stelt men de conditie dat dit b. v. voor de aarde minder dan 2″ per eeuw moet bedragen, dan vindt men

$$R > 10^8.$$

Inderdaad is dan ${}^1/_{R^2} < 10^{-16}$ van de tweede orde vergeleken met $\varkappa = 25 \cdot 10^{-8}$. Toch is deze grens nog aanzienlijk lager dan de boven uit de verschuiving der spectaallijnen gevondene. Voor de planetenbeweging — en in het algemeen voor alle mechanische problemen, waarbij geen zéér groote waarden van r voorkomen — kan men dus in beide stelsels A en B den invloed van λ geheel buiten rekening laten.

[1]) In mijn vorige mededeeling (deze Verslagen, deel XXV, blz. 1275) werd gevonden

$$\delta\tilde{\omega} = \frac{3a^3}{4\mathrm{a}\,R^2}\,nt - \frac{c^2t^2}{2R^2}.$$

Het verschil is te verklaren uit het verschil in de coördinaten-systemen die in de beide gevallen gebruikt zijn, doordat de transformatieformules van de ruimte-variabels (speciaal van den voerstraal) van het eene systeem in die van het andere ook den tijd bevatten.

Scheikunde. — De Heer BÖESEKEN biedt een mededeeling aan van den Heer H. I. WATERMAN: *„De invloed van verschillende stoffen op de ontleding van monosen door alkali en op de inversie van rietsuiker door zoutzuur"*. II.

(Mede aangeboden door den Heer HOOGEWERFF).

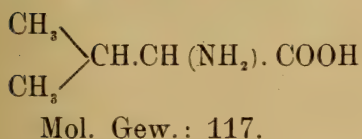
In eene vorige mededeeling [1]) is aangetoond, dat aminoazijnzuur en α-aminopropionzuur zich in alkalische oplossingen ongeveer als éénbasisch zuur gedragen, omdat zij de ontleding van glukose door alkali bijna evenveel tegengaan als eene aequivalente hoeveelheid zoutzuur. In zure oplossing werken genoemde aminozuren ongeveer als éénzurige base, aangezien zij de inversie van rietsuiker door zoutzuur bijna in dezelfde mate vertragen als de aequivalente hoeveelheid sterke basis.

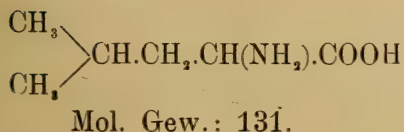
Te verwachten was, dat de een grooter aantal koolstofatomen bevattende aminozuren in alkalische oplossing eveneens sterk zure eigenschappen, in zure oplossing sterk basische eigenschappen zouden vertoonen.

De in verband hiermee verrichte proeven bevestigden deze verwachting.

Onderzocht werden de volgende α-aminozuren:


$CH_3.CH_2.CH(NH_2).COOH$ — α-aminoboterzuur
Mol. Gew.: 103.


$(CH_3)_2 > CH.CH(NH_2).COOH$ — α-aminoisovaleriaanzuur (valine).
Mol. Gew.: 117.


$(CH_3)_2 > CH.CH_2.CH(NH_2).COOH$ — α-aminoisocapronzuur (leucine).
Mol. Gew.: 131.

Onderzoek in alkalische oplossing.

De laatstgenoemde aminozuren gaan de ontleding van glukose door natriumhydroxyde tegen, zooals uit het volgende blijkt.

---

[1]) Chemisch Weekblad, **14**, 119 (1917). Deze Verslagen, 28 April 1917, pg. 1509.

Ik ging uit van eene oplossing van 50 Gr. glukose in gedistilleerd water, die na koken, werd aangevuld tot 1 Liter. Van deze glukoseoplossing pipetteerde ik telkens 40 cM^3 in een maatkolfje van 50 cM^3, bracht in sommige kolfjes eene afgewogen hoeveelheid van het te onderzoeken aminozuur en voegde verschillende volumina eener NaOH-oplossing van bekende sterkte toe. Met gedistilleerd water werd ten slotte aangevuld tot 50 cM^3 en goed doorgeschud. De aldus verkregen oplossingen werden in een luchtthermostaat van 34° geplaatst, zoodat de temperatuur van de vloeistof in de kolfjes langzamerhand steeg.

Bij aanvang der proef en verder van tijd tot tijd werden polarisatie en kleurintensiteit der oplossingen zooveel mogelijk onder vergelijkbare omstandigheden bepaald. De resultaten dezer waarnemingen vindt men in tabel I. (Zie tabel volgende pag.).

Uit de in tabel I vermelde proeven volgt in de eerste plaats, dat de onderzochte aminozuren de draaiing van glukose practisch niet beïnvloeden (polarisatie van Nrs. 6, 7 en 8 bij aanvang).

Na $3^1/_2$ uur is de polarisatie het meest achteruitgegaan dáár, waar de NaOH-concentratie het grootst was (Nrs. 5 en 9 : + 4°,6 V.).

Ofschoon het toegevoegde aantal cM^3 der NaOH-oplossing bij Nrs. 6, 7 en 8 even groot is als bij Nrs. 5 en 9, ziet men, dat de polarisatie bij 6, 7 en 8 slechts tot resp. 6,5, 6,6 en 6,5 is gedaald. Dit getal is dus iets lager dan dat van N°. 3, waar 3 cM^3 NaOH-oplossing was toegevoegd. Men kan hieruit dus besluiten, dat 2 milligrammolecuul van elk der aminozuren de werking van bij benadering 2 cM^3 1,06 N. NaOH-oplossing opheft. Ook de kleurintensiteit van Nrs. 6 t/m 8 (na ± 21 en 6 × 24 uur), die tusschen die van Nrs. 3 en 4 inligt, is hiermede nagenoeg in overeenstemming.

De α-aminoderivaten van boterzuur, isovaleriaanzuur en isocapronzuur gedragen zich dus in alkalische oplossing als zuur en wel ten naastebij als éénbasisch zuur.

Onderzoek in zure oplossing.

Ook de inversie van rietsuiker door zoutzuur wordt door de drie genoemde α-aminozuren tegengegaan. Uit de in tabel II^a en II^b vereenigde resultaten blijkt voornamelijk door de bij aanvang verrichte polarisatie, dat de onderzochte aminozuren noch de draaiing van saccharose in belangrijke mate beïnvloeden, noch door eigen optische activiteit de polarisatie der oplossing belangrijk veranderen.

Terwijl de polarisatie bij toevoeging van 5 cM^3 1,01 normaal zoutzuur na $16^1/_2$ uur (tabel II^a) op resp. + 1,2 en + 2,5 is gedaald (Nrs. 4 en 7), veroorzaakt toevoeging van 2 milligrammolecuul

TABEL I.

Invloed van α-aminoboterzuur, α-aminoisovaleriaanzuur en α-aminoisocapronzuur op de ontleding van glukose door alkali.

N⁰.		Toegevoegd	Toegevoegd aantal cM³ 1,06 Normaal NaOH-opl.		Polarisatie in graden VENTZKE (2 dM. buislengte): Bij aanvang der proef [1])	Polarisatie in graden VENTZKE (2 dM. buislengte): Na ± 3½ uur	Kleur der oplossing: Na ± 21 uur	Kleur der oplossing: Na ± 6×24 uur
1	40 cM³. eener glukose-opl. (50 Gr. glukose tot 1 Liter)		0	Aangevuld tot 50 cM³ en geplaatst in luchtthermostaat (Temp. 34°)	+ 11,5	+ 11,4	kleurloos	kleurloos
2	id.		2		[2])	+ 8,1	lichtgeel	lichtgeel
3	id.		3		[2])	+ 6,8	geel	geel
4	id.		4		[2])	+ 5,6	geelbruin	bruingeel
5	id.		5		+ 10,0	+ 4,6	donker geelbruin	donkerbruin
6	id.	206 milligram α-aminoboterzuur (= 2 milligrammolecuul)	5		+ 10,5	+ 6,5	geel, iets donkerder geel, dan N⁰. 3	bruingeel, lichter dan N⁰. 4
7	id.	234 milligram α-aminoisovaleriaanz. (= 2 mgr. molecuul	5		+ 10,7	+ 6,6		
8	id.	262 milligram α-aminoisocapronzuur (= 2 mgr. molecuul	5		+ 10,6	+ 6,5		
9	id.		5		+ 10,3	+ 4,6	donker geelbruin	donkerbruin

α-aminoboterzuur en α-amino-isovaleriaanzuur, dat de polarisatie in tegenwoordigheid van dezelfde hoeveelheid zoutzuur slechts tot resp. + 12,2 en + 11,9 (Nrs. 5 en 6) is verminderd. Hieruit volgt, dat de toegevoegde hoeveelheden dezer aminozuren de werking van iets minder dan 2 cM³ normaal zoutzuur opheffen, hetgeen ook uit de

[1]) Tusschen het aanvullen der oplossingen tot 50 cM³ en het polariseeren verloopt natuurlijk eenige tijd, bijv. een half uur.

[2]) Deze aflezingen werden niet verricht; de gevonden waarden zouden tusschen die van N⁰. 1 (+ 11,5) en van Nrs. 5 en 9 (+ 10,0 en + 10,3) inliggen en geleidelijk van N⁰. 2 tot N⁰. 4 moeten dalen. (Zie de beschrijving der vroegere proeven).

TABEL II*a*.

Invloed van α-aminoboterzuur en α-aminoisovaleriaanzuur op de inversie van saccharose door zoutzuur.

Nº.		Toegevoegd	Toegevoegd aantal cM³ 1,01 Normaal HCl-opl.		Polarisatie in graden VENTZKE (2 dM buislengte) Bij aanvang	Na ± 16½ uur	Temp. d. polarisatie vloeistof	Na ± 24 uur	Temp. d. polarisatie-vloeistof	Na 40—41 uur	Temp. d. polarisatie-vloeistof	Na ± 72 uur	Temp. d. polarisatie-vloeistof	Na ± 89 uur	Temp d. polarisatie-vloeistof
1	50 cM³ eener rietsuiker-oplossing, die 130 Gr. rietsuiker p. 500 cM³ bevat		0	Met H_2O aangevuld tot 100 cM³ en geplaatst in luchtthermostaat (temp.: 34°)	+ 49,6										
2	id.		3		+ 49,3	+ 13,7	(23°)	+ 6,0	(25°,5)	— 5,9	(24°,5)	— 13,4	(23°,5)	— 14,5	(23°,5)
3	id.		4		+ 48,9	+ 6,7	(23°)	— 0,5	(25°,5)	— 10,3	(25°)	— 14,7	(23°,5)	— 14,8	(24°)
4	id.		5		+ 48,4	+ 1,2	(23°)	— 5,0	(25°,5)	— 12,6	(25°)	— 15,1	(23°,5)	— 15,1	(24°)
5	id.	206 mgr. α-aminoboterzuur (= 2 milligr.molecuul)	5		+ 48,7	+ 12,2		+ 4,5		— 7,1		— 14,1		— 14,8	
6	id.	234 mgr. α-aminoisovaleriaanzuur (= 2 milligr.mol.)	5		+ 48,8	+ 11,9	(23°)	+ 4,3	(25°)	— 7,2	(24°,5)	— 14,0	(23°)	— 14,8	(23°,5)
7	id.		5		+ 48,6	+ 2,5		— 4,9		— 12,5		— 15,2		— 15,4	(23°)
8	id.		3		+ 49,0	+ 14,8	(22°,5)	+ 7,0	(24°)	— 5,5	(24°)	— 13,5	(23°)	— 14,4	

na 24, 40—41 en 72 uur verrichte waarnemingen blijkt. Ze werken dus ongeveer als éénzurige base.

Uit de waarneming na ± 89 uur kan men zien, dat ten slotte dezelfde eindtoestand wordt bereikt, zoodat de geconstateerde invloed der aminozuren niet op rekening van eene toevallige beïnvloeding der draaiing van fructose of glukose zou kunnen gesteld worden.

Uit tabel II^{b} blijkt op soortgelijke wijze, dat 2 milligrammolecuul

TABEL IIb.

Invloed van α-aminoisocapronzuur op de inversie van saccharose door zoutzuur.

N⁰.		Toegevoegd	Toegevoegd aantal cM³ 1,01 Normaal HCl-opl.		Polarisatie in graden VENTZKE (buislengte 2 dM.) Bij aanvang	Na ± 3½ uur	Temp. d. polarisatie-vloeistof	Na ± 20 uur	Temp. d. polarisatie-vloeistof	Na ± 137 uur	Temp. d. polarisatie-vloeistof
1	50 cM³ eener saccharose-oplossing, die 260 Gr. saccharose per Liter bevat		0	Aangevuld tot 100 cM³ en geplaatst in lucht-thermostaat (temp. 34°)	+ 49,6						
2	id.		3		+ 49,2	+ 43,4	(24°,5)	+ 10,6	(23°,5)	— 14,9	(24°)
3	id.		4		+ 49,4	+ 41,7	(24°,5)	+ 4,0	(24°,5)	— 14,9	(24°,5)
4	id.		5		+ 49,0	+ 39,4	(25°)	— 1,0	(24°)	— 15,2	(24°)
5	id.	262 mgr. α-amino-isocapronzuur (= 2 milligr.mol.)	5		+ 49,5	+ 42,2	(24°,5)	+ 8,0	(24°)	— 15,1	(24°)
6	id.		5		+ 49,1	+ 39,4		— 0,9		— 15,1	
7	id.		3		+ 49,2	+ 42,7		+ 10,6	(23°,5)	— 15,1	(24°)

TABEL III*a*.

Invloed van asparagine, glutaminezuur en tyrosine op de ontleding van glukose door alkali.

N⁰.		Toegevoegd	Toegevoegd aantal cM3 1,06 Normaal NaOH-opl.		Polarisatie in graden VENTZKE (buislengte 2 dM) Bij aanvang	Na ± $3^1/_2$ uur	Kleur der vloeistof na ± 43 uur
1	40 cM3 eener oplossing van 50 Gr. glukose p. Liter [1])		0	Aangevuld tot 50 cM3 en geplaatst in luchtthermostaat (temp. 34°)	+ 11,3	+ 11,2	kleurloos
2	id.		2		+ 10,5	+ 8,0	lichtgeel
3	id.		3		+ 10,3	+ 6,3	geel
4	id.		4		+ 10,2	+ 5,2	bruingeel
5	id.		5		+ 9,6	+ 4,4	bruin
6	id.	141 milligram asparagine d.i. ± 1,06 milligrammolekuul	5		+ 9,8	+ 5,0	bruingeel
7	id.	157 milligram glutaminezuur d.i. ± 1,06 milligrammol.	5		+ 10,3	+ 6,3	geel
8	id.	193 milligram tyrosine d i. ± 1,06 milligrammolecuul	5		+ 9,8	+ 5,9	geel
9	id.		5		+ 9,7	+ 4,4	bruin

TABEL III*b*.

Invloed van tyrosine op de ontleding van glukose door alkali.

N⁰.		Toegevoegd	Toegevoegd aantal cM3 1,06 Normaal NaOH-opl.		Polarisatie in graden VENTZKE (2 dM buis) Aanvang	Na ± 5 uur	Kleur na ± 24 uur
1	40 cM3 eener oplossing van 50 Gr. glukose p. Liter [1])		3	Aangevuld tot 50 cM3 en geplaatst in luchtthermost. (temp. 34)	+ 10,7	+ 5,4	geel
2	id.		5		+ 10,3	+ 3,0	bruingeel
3	id.	192 milligram tyrosine (= 1,06 milligrammolecuul)	5		niet bepaald	+ 5,0	geel, iets donkerder dan N⁰. 1

[1]) Deze oplossing was van te voren even opgekookt en daarna afgekoeld tot kamertemperatuur.

leucine (α-amino-isocapronzuur) de werking van $\pm$ $1^1/_2$ cM^3 normaal zoutzuur opheft en leucine in zure oplossing als $\pm$ $^3/_4$-zurige base werkt.

Ik ging nu over tot het onderzoek van een drietal meer gecompliceerde verbindingen en wel:

$COOH . CH . (NH_2) . CH_2 . CO(NH_2)$	Asparagine
M.G. = 132	(aminobarnsteenzuurmonamide)
$COOH . CH(NH_2) . CH_2 . CH_2 . COOH$	Glutaminezuur
M.G. = 147	(α-aminoglutaarzuur)
$HO . C_6H_4 . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$	Tyrosine
M.G. = 181	(p. oxyphenylalanine)

Ik nam waar, dat acetamide $CH_3 . CO(NH_2)$ en ureum $CO(NH_2)_2$ bij de door mij gevolgde methode van onderzoek (temp.: kamertemperatuur tot 34°) in alkalische oplossing en in zure oplossing zich practisch neutraal gedroegen.

Hieruit blijkt weer eene tegenstelling tusschen de zuuramiden en de aminozuren, welke ik in ander opzicht ook vroeger reeds heb opgemerkt.[1])

Verder is in eene vorige mededeeling[2]) aangetoond, dat phenol in alkalische oplossing ongeveer als éénbasisch zuur werkt, terwijl deze verbinding de inversie van saccharose door zoutzuur practisch niet beïnvloedt.

Op grond van een en ander was te verwachten, dat asparagine in alkalische oplossing zich wegens het bezit der carboxylgroep als éénbasisch zuur en in zure oplossing door de aanwezigheid der amino-groep als éénzurige base zou gedragen. Glutaminezuur zou zich door de twee carboxylgroepen in alkalische oplossing als tweebasisch zuur, in zure oplossing als éénzurige base ((NH_2) groep) moeten gedragen.

Tyrosine tenslotte, zou wegens het bezit van de phenolische hydroxylgroep en van de carboxylgroep in alkalische oplossing tweebasisch zuur zijn; in zure oplossing door de (NH_2)-groep éénzurige base.

Deze voorspellingen werden door de proeven bevestigd gevonden. (Tabel III*a* en III*b* en IV).

Uit de in tabel III*a* vermelde proeven blijkt, dat asparagine onder de aangegeven omstandigheden als éénbasisch zuur werkt. 1,06 milligrammolecuul asparagine heft de werking van ongeveer 1 cM^3 1,06 Normaal NaOH-oplossing op, zooals uit de polarisatie na $3\frac{1}{2}$ uur volgt.

---

1) H. I. WATERMAN, Die Stickstoffnahrung der Presshefe. Folia microbiologica (Holländische Beiträge zur gesamten Mikrobiologie) **2**, 173 (1913).

2) Deze Verslagen, 28 April 1917, p. 1509.

Krachtiger is de beschermende werking van 1,06 milligrammolecuul glutaminezuur en van 1,06 milligrammolecuul tyrosine, die de werking van nagenoeg 2 cM^3 1.06 N. NaOH-oplossing compenseeren (polarisatie na 3½ uur).

Glutaminezuur werkt evenals tyrosine als bijna twee-basisch zuur, hetgeen voor de laatste verbinding nog eens door de proefneming, in tabel III*b* vermeld, bevestigd werd.

Opgemerkt moet nog worden, dat het glutaminezuur (N°. 7) ook na herhaald krachtig schudden niet geheel in oplossing ging. Van de heldere vloeistof werd desondanks ± 14 cM^3 voor bepaling der polarisatie bij aanvang gebruikt. In de resteerende alkalische vloeistof loste echter alles na eenigen tijd (binnen 3½ uur) op.

Het tyrosine (N°. 8, tabel III*a* en N°. 3, tabel III*b*) loste slechts weinig op. Bij toevoeging der NaOH-oplossing ging het na schudden geheel in oplossing.[1]) Ook zoutzuurtoevoeging bevordert het oplossen van tyrosine. Deze verbinding gelijkt in dit opzicht op stoffen, zooals zinkhydroxyde en aluminiumhydroxyde. In zure oplossing gaat het glutaminezuur slechts langzamerhand in oplossing; ik polariseerde in dit geval (tabel IV, N°. 13) niet eerder, voor dat alles was opgelost. Hoewel het glutaminezuur dus niet van den aanvang af ten volle werkzaam geweest kan zijn, is toch uit de verkregen resultaten met vrij groote zekerheid te besluiten, dat glutaminezuur zich in zure oplossing als éénzurige base gedraagt. Ook tyrosine (tabel IV, N°. 6) gedraagt zich in zure oplossing als éénzurige base; 1 milligrammolecuul compenseert de werking van ongeveer 1 cM^3 normaal zoutzuur.

Asparagine werkt als $^3/_4$-zurige base; 2 milligrammoleculen heffen de inverteerende werking van nagenoeg 1,5 cM^3 normaal zoutzuur op. (Tabel IV, N°. 5).

Nog werden aniline en pyridine onderzocht, in hoeverre deze verbindingen de ontleding van glukose door alkali en de inversie van saccharose door zoutzuur beïnvloeden.

$C_6H_5 . NH_2$	Aniline.
Mol. gew. = 93	
C_5H_5N.	Pyridine.
Mol. gew. = 79	

Het in de verzameling aanwezige aniline-preparaat werd met

1) Bij verwarmen tot kookhitte zonder NaOH-toevoeging loste de tyrosine nagenoeg geheel op, maar bij afkoelen tot kamertemperatuur kristalliseerde weer eene belangrijke hoeveelheid uit, die bij de NaOH-toevoeging snel oploste.

zuur.

N⁰.		M. b u i s)			
		a ± 72 uur		Na ± 89 uur	
1	50 c… .suik… Gr. 500		Temp. der polari-satie-vloeistof		Temp. der polari-satie-vloeistof
2		3,4	(23°,5)	— 14,5	(23°,5)
3		4,7	(23°,5)	— 14,8	(24°)
4		5,1	(23°,5)	— 15,1	(24°)
5		3,9	(23°,5)	— 14,5	(24°)
6		4.9			
7		5,2		— 15,4	(23°)
8		3,5	(23°)	— 14,4	
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					

[1]) Al het g

TABEL IV. Invloed van asparagine, tyrosine en glutaminezuur op de inversie van saccharose door zoutzuur.

N⁰.		Toegevoegd	Toegevoegd aantal cM³ 1,01 Normaal HCl-opl.		Polarisatie in graden VENTZKE (2 dM. buis) Bij aanvang	Na ± 16½ uur	Temp. der polarisatie-vloeistof	Na ± 24 uur	Temp. der polarisatie-vloeistof	Na 40—41 uur	Temp. der polarisatie-vloeistof	Na ± 72 uur	Temp. der polarisatie-vloeistof	Na ± 89 uur	Temp. der polarisatie-vloeistof
1	50 cM³ eener rietsuikeropl. die 130 Gr. rietsuiker p. 500 cM³ bevat		0	Aangevuld tot 100 cM³ en geplaatst in luchtthermostaat (temp. 34°)	+ 49,6										
2	id.		3		+ 49,3	+ 13,7	(23°)	+ 6,0	(25°,5)	— 5,9	(24°,5)	— 13,4	(23°,5)	— 14,5	(23°,5)
3	id.		4		+ 48,9	+ 6,7	(23°)	— 0,5	(25°,5)	— 10,3	(25°)	— 14,7	(23°,5)	— 14,8	(24°)
4	id.		5		+ 48,4	+ 1,2	(23°)	— 5,0	(25°,0)	— 12,6	(25°)	— 15,1	(23°,5)	— 15,1	(24°)
5	id.	264 mgr. asparagine = 2 milligrammol.	5		+ 49,2	+ 10,5	(23°)	+ 2,7	(25°,5)	— 8,4	(24°,5)	— 13,9	(23°,5)	— 14,5	(24°)
6	id.	181 mgr. tyrosine = 1 milligrammol.	5		+ 48,2	+ 6,0		— 1,3		— 10,6		— 14.9			
7	id		5		+ 48,6	+ 2,5		— 4,9		— 12,5		— 15,2		— 15,4	(23°)
8	id.		3		+ 49,0	+ 14,8	(22°,5)	+ 7,0	(24°)	— 5,5	(24°)	— 13,5	(23°)	— 14,4	

N⁰.		Toegevoegd	Toegevoegd aantal cM³ 1,01 Normaal HCl-opl.	Bij aanvang	Na ± 3½ uur	Temp. der polarisatie-vloeistof	Na ± 20 uur	Temp. der polarisatie-vloeistof	Na ± 137 uur	Temp. der polarisatie-vloeistof
9	id.		0	+ 49,6						
10	id.		3	+ 49,2	+ 43,4	(24°,5)	+ 10,6	(23°,5)	— 14,9	(24°)
11	id.		4	+ 49,4	+ 41,7	(24°,5)	+ 4,0	(24°,5)	— 14,9	(24°,5)
12	id.		5	+ 49,0	+ 39,4	(25°)	— 1,0	(24°)	— 15,2	(24°)
13	id.	147 mgr. glutaminezuur = 1 milligr.mol.	5	nog niet opgelost			+ 3,0 ¹)		— 14,8	
14	id.		5	+ 49,1	+ 39,4		— 0,9		— 15,1	
15	id.		3	+ 49,2	+ 42,7		+ 10,6	(23 ,5)	— 15,1	(24°)

¹) Al het glutaminezuur is opgelost.

stoom gedistilleerd en na drogen gewoon gedistilleerd. Het kookpunt was 180° (ongecorr.).

De pyridine van het laboratorium werd gefractioneerd gedistilleerd. Het gedeelte, dat tusschen 115° en 117° (ongecorr.) kookte, werd apart opgevangen en voor het onderzoek gebruikt.

Verwacht kon worden, dat beide verbindingen zich in alkalische oplossing neutraal, in zure oplossing als éénzurige base zouden gedragen.

De desbetreffende proeven, die in tabel V en VI zijn vereenigd, waren hiermee geheel in overeenstemming.

TABEL V.

Invloed van aniline en pyridine op de ontleding van glukose door alkali.

a. Aniline.

N°.		Toegevoegd	Toegevoegd aantal cM3 1,06 Normaal NaOH-opl.		Polarisatie in graden VENTZKE (2 dM buis) Aanvang	Na ± 3 uur	Kleur na ± 24 uur
1	80 cM3 eener opl., die 50 Gr. glukose per Liter bevat [1])		0	Aangevuld tot 100 cM3 en geplaatst in luchtthermostaat (temp. 34°)	+ 11,0	+ 11,1	kleurloos
2	id.		10		+ 9,8	+ 7,4	bruingeel
3	id.	1,55 Gram aniline	10		+ 9,7	+ 7,3	bruingeel (iets donkerder)
4	id.		10		+ 9,6	+ 7,2	bruingeel
b. Pyridine.					Aanvang	Na ± 5½ uur	
1	id.		10		+ 10,2	+ 3,4	bruingeel
2	id.	1,66 Gram pyridine	10		+ 10,2	+ 3,4	bruingeel
3	id.		10		+ 10,4	+ 3,5	bruingeel

Zooals uit tabel VI*a* blijkt is de remmende werking van aniline op de inversie zeer krachtig. Uit het polarisatiegetal volgt, dat er practisch geen saccharose geïnverteerd is. Hiermee was in overeenstemming, dat na 24 uur de vloeistof van N°. 6 (VI*a*) „FEHLING"-proefvocht practisch niet reduceerde. Eene jodometrische invert-

[1]) Even opgekookt en daarna afgekoeld tot kamertemperatuur

suikerbepaling wees op de aanwezigheid van hoogstens 60 milligram invertsuiker per 100 cM^3. Indien men de vloeistof van N° 6 (VI*a*) na 24 uur gedurende eenigen tijd kookt, wordt dit reductievermogen ten opzichte van „FEHLING”-proefvocht sterker. Koken met een extra hoeveelheid sterk zoutzuur geeft natuurlijk eene vloeistof, die na alkalisch maken met NaOH „FEHLING”-proefvocht sterk reduceert.

Uit tabel VI *b* volgt, dat 500 milligr. en 640 milligr. aniline de werking van resp. ± 5 cM^3. en 7 cM^3. normaal zoutzuur opheffen, hetgeen er op wijst, dat aniline in zure oplossing als éénzurige base werkzaam is.

Uit tabel VI *c* blijkt ten slotte, dat 0,494 Gr. pyridine ± 6 cM^3 normaal zoutzuur compenseert en in zure oplossing dus ongeveer als éénzurige base werkt.

Bij de in het voorgaande vermelde verbindingen blijkt, dat het basisch en zuur karakter in overeenstemming te brengen is met de constitutieformule, die men tegenwoordig voor deze verbindingen aanneemt.

Waar dit niet het geval mocht zijn, kan de hier gevolgde methode van onderzoek wellicht bijdragen tot verbetering dezer formules [1]. Overigens treft ons, waar het hier in het algemeen als zwakke zuren en basen bekend staande verbindingen geldt, de krachtig neutraliseerende werking dezer verbindingen ten opzichte van zoutzuur eenerzijds, natriumhydroxyde anderzijds.

Van deze afstomping van een sterke basis door stoffen met in waterige oplossing slechts zwak zuur karakter en omgekeerd van de neutraliseering van een zwak zuur door zwakke bases kan vermoedelijk meer gebruik gemaakt worden dan tot nog toe het geval was.

Men heeft toch zoowel bij onderzoekingen in het laboratorium als bij technische processen dikwijls te kampen met het ontstaan van sterke bases of zuren, waarvan men de ongewenschte werking door systematische toevoeging van doeltreffende amphoteren of zwakke electrolyten zou kunnen tegengaan.

Dordrecht, Juni 1917.

---

1) Een eerste voorbeeld hiervan zagen we reeds in de vorige mededeeling bij het betaïne.

uis)		
ur	Na 4 × 24 uur	
p. pol. eistof		temp. pol. vloeistof
	— 12,2	(16°,5)
18°,5)	— 16.3	(17°,5)
18°,5)	— 16,8	(17°,5)
	— 16,7	(17°,5)
18°,5)		
ur		
p. pol. eistof		
19°)		
19°,5)		
18°,5)		
18°,5)		
19°)		
19°)		
tijd		
p. pol. eistof		
21°)		
20°,5)		
20°,5)		
20°)		
19 ,5)		
19°)		

a. **TABEL VI.** Invloed van aniline en pyridine op de inversie van saccharose door zoutzuur.

Aangevuld tot 100 c.M³. en geplaatst in luchtthermostaat (temp. 34°).

N°.		Toegevoegd	Toegevoegd aantal c.M³. 1,01 Normaal HCl-opl.	Polarisatie in graden Ventzke (2 d.M. buis) Aanvang	Na 5¾ uur		Na 8½ uur		Na 24 uur		Na 4×24 uur	
1	50 c.M³. eener saccharose-oploss. 260 Gr. p L.)		0	+ 49,5	+ 49,4	temp. pol. vloeistof	+ 49,5	temp. pol. vloeistof		temp. pol. vloeistof		temp. pol. vloeistof
2	id.		2	+ 49,6	+ 44,9		+ 41,2		+ 21,7		— 12,2	(16°,5)
3	id.		4	+ 49,5	+ 40,7		+ 34,3	(18°,5)	+ 5,8	(18°,5)	— 16,3	(17°,5)
4	id.		6	+ 49,5	+ 36,3	(19°,5)	+ 27,7	(18°,5)	— 4,2	(18°,5)	— 16,8	(17°,5)
5	id.		10	+ 49,5	+ 27,2		+ 15,5		— 13,2		— 16,7	(17°,5)
6	id.	1,72 Gram aniline	10	+ 49,5	+ 49,5	(19°,5)	+ 49,5	(18°)	+ 49,3			
7	id.		10	+ 49,2	+ 25,5	(19°,5)	+ 14,7	(18°)	— 12,7	(18°,5)		
b.				Aanvang	Na 18 uur		Na 24 uur		Na 48 uur			
1	id.		0	+ 49,7	+ 49,4	temp. pol. vloeistof		temp. pol. vloeistof		temp. pol. vloeistof		
2	id.		2	+ 49,8	+ 27,1		+ 21,5					
3	id.		4	+ 49,4	+ 12,6	(16°)	+ 4,9		— 8,7	(19°)		
4	id.		6	+ 49,2	+ 1,4	(17°)	— 5,2	(16°)	— 13,6	(19°,5)		
5	id.		10	+ 48,9	— 9,8	(17°,5)	— 13,6	(16°)	— 15,8	(18°,5)		
6	id.	0,50 Gram aniline	10	+ 49,4	+ 8,1	(17°)	+ 1,2	(16°)	— 11,5	(18°,5)		
7	id.	0,64 Gram aniline	10	+ 49,2	+ 17,8	(16°,5)	+ 11,2	(16°)	— 4,8	(19°)		
8	id.		10	+ 48,8	— 8,4	(16°,5)	— 12,7	(16°)	— 15,9	(19°)		
c.				Aanvang	Na 6 uur		Na 21½ uur		Na langeren tijd			
1	id.		0	+ 49,8	+ 49,7	temp. pol. vloeistof	+ 49,6	temp. pol. vloeistof	+ 49,9	temp. pol. vloeistof		
2	id.		2,1	+ 49,5	+ 42,0		+ 14,6	(20°,5)	— 8,2	(21°)		
3	id.		4	+ 49,4	+ 35,3		— 1,7	(20°,5)	— 14,6	(20°,5)		
4	id.		6	+ 49,4	+ 28,0	± 20°	— 9,5	(21°)	— 14,7	(20°,5)		
5	id.		10	+ 49,5	+ 18,0		— 14,2	(20°,5)	— 15,2	(20°)		
6	id.	0,494 Gr. pyridine	10	+ 49,5	+ 35,3		— 0,8	(21°)	— 14,5	(19°,5)		
7	id.		10	+ 49,2	+ 16,8		— 14,9	(20°,5)	— 15,7	(19°)		

Scheikunde. — De Heer COHEN biedt een mededeeling aan van den Heer H. R. KRUYT en Mejuffrouw J. E. M. VAN DER MADE: „*Bijdrage tot de kennis van het verfproces.*" (Eerste Mededeeling.)

(Mede aangeboden door den Heer P. VAN ROMBURGH).

1. Het mechanisme, volgens hetwelk kleurstoffen worden opgenomen door vezels en andere vaste stoffen, is op drieërlei wijze verklaard. Allereerst heeft men aan een chemische verbinding tusschen vezel en kleurstof gedacht; deze verklaringsmethode leidt echter tot zooveel tegenstrijdigheden, dat, toen omstreeks 1890 de theorie der vaste oplossingen zich begon te ontwikkelen, men onmiddellijk beproefd heeft daaraan een nieuw verklaringsprincipe voor het verfproces te ontleenen. Maar ook deze verklaring heeft zich niet kunnen handhaven, en toen voor ongeveer tien jaar de zich ontwikkelende kolloidchemie een groote verruiming in de kennis der adsorptieverschijnselen en der contact-electrische processen had gebracht, heeft men in deze richting de verklaring gezocht voor de wijze, waarop wol, katoen, zijde enz. kleurstoffen uit waterige oplossingen (al of niet met toegevoegde electrolyten) opnemen. FREUNDLICH, in samenwerking met verschillende leerlingen (LOSEV[1]), NEUMANN[2])) constateerde de kwantitatieve overeenstemming tusschen het opnemen van kleurstoffen door amorphe kool en door textielvezels en PELET[3]) met zijn leerlingen wijdde aan dit vraagstuk een groote reeks onderzoekingen.[4]) Men kan wel zeggen, dat de interpretatie van het verfproces als electro-adsorptie-verschijnselen heden vrijwel algemeen aanvaard is.

Deze verklaringswijze laat zich aldus kort samenvatten: het vermogen tot opnemen der kleurstof wordt bepaald door den grensvlakpotentiaal van den vasten wand in verband met het electrisch karakter van het kleurstofion. De vezels (en ook de amorphe koolstof) zijn t. o. v. water zwak negatief geladen en adsorbeeren bij voorkeur basische kleurstoffen (kleurstofkationen). Alle invloeden, die blijkens

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 284 (1907).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 538 (1909).

[3]) Samengevat in PELET-JOLIVET, Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1910.

[4]) Ook BANCROFT en zijn leerlingen houden zich den laatsten tijd met dit vraagstuk bezig. Een samenvattend overzicht van zijn hand vindt men in Journ. of physic. chemistry **18**, pg. 1, 118 en 385 (1914).

de adsorptieleer de negatieve lading van het adsorbens verhoogen, bevorderen de opneming der basische kleurstoffen; anorganische stoffen (en haar ionen) worden in ongeveer gelijke moleculaire concentraties geadsorbeerd, behalve het H en OH ion (en de zware metalen), die onevenredig sterker geadsorbeerd worden. Verhooging der negatieve lading zal dus bewerkt worden door alcaliën der eenwaardige metalen (omdat het OH ion sterker geadsorbeerd wordt dan het alcalimetaalion), door alkalizouten van meerbasische zuren, het natriumsulfaat en sterker nog door het natriumphosphaat (het negatieve ion draagt dubbele resp. drievoudige negatieve lading), door zouten van organische zuren (organische ionen worden sterker geadsorbeerd dan anorganische.) Het spiegelbeeld van dezen gedachtengang is toepasselijk op de zure kleurstoffen (kleurstofanionen), waarbij dus bevorderend zullen werken zuren, zouten van bi- en polyvalente kationen en van organische basen. Ook de tegenwerkende invloeden laten zich uit dien gedachtengang voorspellen.

De onderzoekingen van Pelet zijn met bovenstaande theorie in uitstekende overeenstemming, zoowel wat de opneming van kleurstoffen betreft als wat den gecombineerden invloed van kleurstoffen en electrolyten op capillair-electrische processen betreft.

2. Voor korten tijd heeft nu W. Reinders[1]) onderzoekingen gedaan, die hem tot de gevolgtrekking leidden, dat het verband tusschen kleurstofbinding en adsorptie betwijfeld moest worden. Hij onderzocht de afgifte van kleurstof uit een waterige oplossing aan een tweede phase, die niet een oppervlakrijke vaste, maar een homogeen vloeibare was; hij schudde zijn kleurstofoplossing met isobutylalcohol. Ten eerste was hem gebleken, dat in zeer veel gevallen de verdeeling der kleurstoffen over de twee vloeistoffen de verdeelingswet niet volgt en ten tweede stelde hij vast, dat in de gevallen, dat zuur of alcali het verfproces bevordert ook gewoonlijk de overgang van de waterlaag naar de alcohollaag versterkt wordt. Daaruit meende hij te kunnen besluiten, dat deze analogie voldoende voor een oplossingstheorie pleitte en de adsorptietheorie dus overbodig was.

Het interessante vraagstuk, dat hiermede weer aan de orde gesteld is, heeft ons aanleiding gegeven tot het volgende onderzoek. Wij zijn allereerst van meening, dat men bij onderzoekingen over deze ingewikkelde kwestie vóór alles moet trachten elke complicatie uit te sluiten en zijn dus huiverig voor gevolgtrekkingen uit proeven, waar naast de kleurstof zuur of alcali aanwezig is. Deze stoffen brengen immers vaak chemische veranderingen in het kleurstof-molecuul teweeg, zoodat men een chemisme gelijktijdig met het eigenlijke

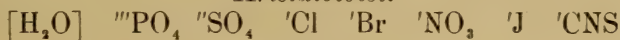
[1]) Koll. Zeitschr. **13**, 96 (1913).

verfproces waarneemt. Wij hebben dus allereerst de verdeeling van kleurstoffen tusschen water en isobutylalcohol nagegaan in tegenwoordigheid van de natriumzouten [1]) van verschillende zuren.

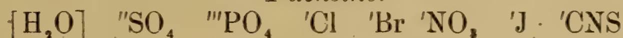
Aan 2 ccm. der 0.5 ‰ kleurstofoplossing werd 1 ccm electrolytoplossing van de concentratie 12 millimol per Liter toegevoegd. (Bij de eerste proef van een serie werd natuurlijk 1 ccm. water toegevoegd). Daarna werd 2 ccm. isobutylalcohol toegevoegd en het geheel in een buisje met ingeslepen stop geschud.

Hieronder is nu aangegeven in welke volgorde deze zouten den overgang van de waterlaag naar de alcohollaag bevorderden. Van links naar rechts vindt men aangegeven toenemende gekleurdheid der alcohollaag resp. afnemende kleur der waterlaag. Zijn ionen met een accolade verbonden dan bedoelt dat, dat het nuanceverschil te gering was om een volgorde met zekerheid aan te geven.

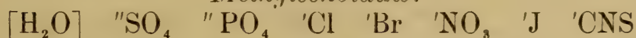
Kristalviolet.



Fuchsine.

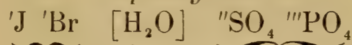


Methyleenblauw.



Het eerste wat in deze uitkomsten opvalt is, dat de volgorde, waarin de zouten de verdeeling influenceeren, overeenkomstig de *lyotrope reeks der anionen* is. Het is dus dezelfde volgorde, waarin deze ionen geranschikt zijn ten aanzien van hun invloed op de oplosbaarheid van andere stoffen, uitzouting van eiwitten, verandering der oppervlaktespanning, bevordering der opzwelbaarheid, kinetiek van reacties enz. De drie gebruikte kleurstoffen zijn basisch, neemt men daarentegen zure kleurstoffen, dan zou men verwachten, dat de anionen òf geen, òf de omgekeerde werking uitoefenen. Inderdaad bleek ons de werking zeer zwak, maar de volgorde toch nog merkbaar omgekeerd.

Naphtolgeel S.



Alkaliblauw.



3. Terwijl de theorie van Pelet voor het verfproces met een basische kleurstof laat verwachten, dat de opname toeneemt, wanneer NaCl, sterker nog als Na_2SO_4 en veel sterker als Na_2HPO_4 aan het verfbad toegevoegd wordt, vinden wij hier, dat de opneming door de alcohol niet in de volgorde der basiciteit, maar in die der

[1]) Daar NaCNS niet beschikbaar was is NH_4CNS gebruikt.

lyotrope reeks plaats vindt. Het sulfaat- en phosfaation staan lyotroop zeer dicht bij elkander, het chlorideion staat ten opzichte van deze beide echter op een zeer scherp bepaalde plaats en wel juist tegengesteld als men verwachten zou indien de basiciteit beslissend was. Werkend met neutrale zouten vindt men dus schijnbaar niet het paralellisme, dat REINDERS meent met zuur en alcali gevonden te hebben.

Men is geneigd den overgang van de kleurstof van water- naar alcohollaag onder invloed van ionen, die in teeken verschillen met het kleurstofion, als een uitzoutingsproces te beschouwen. Inderdaad bleek voor den uitersten term der reeks, het rhodaanion, dat een waterige oplossing, die 4 millimol per Liter daarvan bevatte (dezelfde concentratie dus als de waterlaag in de schudbuisjes oorspronkelijk had) na 24 uur een neerslag vertoonde [1]). Dat de kleurstoffen, die zich min of meer als lyophile kolloiden gedragen, inderdaad in de volgorde der lyotrope reeks worden uitgezout, is op analogiegrond aannemelijk; het is begrijpelijk, dat lyotrope invloeden (het woord *hydrotroop* is hier eigenlijk juister) dus de verdeeling bewerken, zoodanig dat het hydrotroop meest aktieve ion ook het sterkst een verplaatsing naar de alcohollaag bewerkt.

4. Onze kennis van den invloed van neutrale zouten op het *verfproces* is intusschen zeer gering. He eenige systematische onderzoek is dat van een leerling van PELET, BACCIO BECCARI [2]), en dat levert ons eigenlijk slechts materiaal voor het methyleenblauw (en kristalponceau, dat een zure kleurstof is) t. o. v. de zouten Na_2SO_4 en Na_2HPO_4. De volgorde van toenemende kleurstofopname is daar: waterige opl. — sulfaathoudende opl. — phosfaathoudende opl., wat geheel in overeenstemming met PELET's theorie is [3]).

Ten einde echter eenig inzicht te krijgen of ook niet lyotrope invloeden bij het verfproces een rol spelen, hebben wij den invloed nagegaan van moleculair gelijke toevoegsels van de natriumzouten der ionen PO_4, SO_4, Cl, Br en NO_3.

Als kleurstoffen namen wij methyleenblauw, kristalviolet en auramine, als adsorbens kool. In onze series werd steeds voor volkomen gelijke uitgangsconcentraties en gelijke hoeveelheid kool zorggedragen. De eindconcentraties werden bepaald op titrimetrische

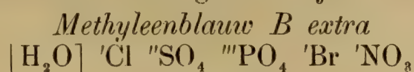
---

[1]) In aanraking met de isobutylalcohol vertoonde dit neerslag zich eerst na weken, aan het scheidingsvlak der vloeistoffen.

[2]) Diss. Lausanne: Etude des rélations des phenomènes de teinture et d'adsorption. (Florence 1908).

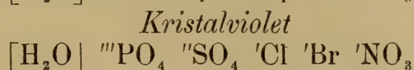
[3]) Aan een onderzoek van A. WILD, vermeld in het geciteerde werk van PELET-JOLIVET p. 98 is voor methyleenblauw de volgorde H_2O — Cl — SO_4 — PO_4 af te leiden.

wijze volgens PELET en GARUTI[1]) en wel werd methyleenblauw getitreerd met naphtolgeel S, kristalviolet met natriumpikraat en auramine met alkaliblauw. Hierbij bleek ons, dat de adsorptie vergroot werd door de zouten in de volgorde, waarin de ionen hieronder van links naar rechts gesteld zijn.



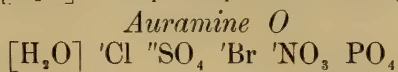
Methyleenblauw B extra

$[H_2O]$ $'Cl$ $''SO_4$ $'''PO_4$ $'Br$ $'NO_3$



Kristalviolet

$[H_2O]$ $'''PO_4$ $''SO_4$ $'Cl$ $'Br$ $'NO_3$



Auramine O

$[H_2O]$ $'Cl$ $''SO_4$ $'Br$ $\underbrace{'NO_3\ PO_4}$

5. De uitkomsten van deze onze eerste series wijzen er alreeds op, dat de interpretatie ingewikkelder moet zijn dan zij volgens de theorie van PELET lijkt. Let men alleen op $'Cl$ $''SO_4$ en $'''PO_4$ dan komt inderdaad bij het methyleenblauw en auramine die theorie uit, de vergrootende invloed heeft plaats symbaat met de basiciteit der anionen. Maar alreeds het $'Br$- en $'NO_3$-ion toonen, dat de lyotropie hier haar invloed doet gelden. Beide oorzaken werken dus samen; staan de ionen in hun lyotrope kracht dicht bij elkaar dan kan hun electro-adsorptief karakter voldoende overwegen om de volgorde te bepalen; is echter het lyotrope verschil groot, dan doet zich deze laatste factor als overwegend gelden. Bij het kristalviolet overweegt de lyotropie geheel en doet zich de andere invloed niet op de volgorde gevoelen.

Het is steeds zeer moeilijk lyotrope verschijnsels scherp te interpreteeren, omdat de gevolgen der lyotropie zoo uiteenloopend zijn. De wel zeer aannemelijke onderstelling, dat de lyotropie haar oorzaak vindt in het waterbindend vermogen der betrokken ionen, in de z.g. solvatatie, leidt tot zoo talrijke consequenties, dat de keuze van een verklaringsprincipe willekeurig is, zoolang men niet over vele en zeer gevarieerde proefseries beschikt. Het ligt in onze bedoeling die uit te voeren met verschillende kleurstoffen, verschillende elektrolyten en verschillende adsorbentia (kool, wol enz.). Maar er dient toch wel terstond in het oog gevat, dat het beginsel, dat wij hier tegenover een adsorptieproces staan, zeer goed vereenigbaar is met deze ietwat onverwachte[2]) uitkomsten. Immers men heeft tot

[1]) Bull. de la Soc. Vaudoise des Sc. nat. 43, 1 (1907).

[2]) Er bestaat slechts één onderzoek, waarbij iets blijkt van een lytropen invloed op het verfproces. BAYLISS [Biochemical Journal **1**, 175 (1906)] bepaalde de kleuring van filtreerpapier door congorood in tegenwoordigheid van zouten en vond daarbij de lyotrope volgorde. Het onderzoek wordt door BANCROFT (l.c.) in het geheel niet vermeld, door PELET JOLIVET slechts in ander verband. Zoodoende kwam het pas tot onze kennis, nadat bovenstaande proevenseries afgesloten waren.

nog toe de discussie van het verfproces als adsorptieproces eenzijdig tot het *electro*-adsorptie proces beperkt; dat zulks telkens onvoldoende is, blijkt vooral duidelijk uit het onderzoek van FREUNDLICH en POSER [1]). Ongetwijfeld verloopt naast de adsorptie, die door louter electrische oorzaken bepaald wordt, de adsorptie, die door de verandering der oppervlaktespanning bepaald wordt overeenkomstig den regel van GIBBS. Daar nu de lyotrope reeks aangeeft, hoe de betrokken stoffen de oppervlaktespanning influenceeren, is dus in het beginsel der adsorptie in het algemeen de superpositie van lyotrope invloeden en zulke, die uit de electrovalentie der ionen voortspruiten, begrijpelijk te maken.

Intusschen moet natuurlijk niet uit het oog verloren worden, dat de zouten de kleurstofoplossing zelve wellicht niet onveranderd laten. [2]) Ook de eigenaardige, vaak polydisperse toestand der kleurstofoplossingen, die bovendien blijkbaar het karakter van een pseudo binair stelsel hebben [3]), maken het vraagstuk uiterst gecompliceerd. Slechts uitvoerig onderzoek naar elk dezer factoren afzonderlijk kan hier licht brengen. In verschillende richting is in dit laboratorium daarmede reeds een aanvang gemaakt.

Utrecht, Juni 1917. *Van 't Hofflaboratorium.*

---

[1]) Koll. Beih. **6**, 297 (1914).

[2]) Zie I. TRAUBE, Koll. Beih. **3**, 237 (1912).

[3]) De merkwaardige waarneming van DROOGLEEVER FORTUYN [deze Verslagen **23**, 1380 (1915)] heeft ons daarvan opnieuw overtuigd. In de waterige oplossing van „nieuwfuchsine" zijn klaarblijkelijk een gekleurde en een ongekleurde stof met elkander in evenwicht; dit evenwicht stelt zich echter in water zeer langzaam in; bij adsorptie, die de vloeisiof ontkleurt, blijft klaarblijkelijk de ongekleurde vorm grootendeels ongeadsorbeerd, zoodat, als door lang staan het evenwicht zich hersteld heeft, de vloeistof weer gekleurd wordt (azijnzuur schijnt katalytisch te werken). Nu is het bekend, dat als men opgelost fuchsine door toevoeging van alcali in de pseudo-basis omzet deze ongekleurde oplossing zijde [JACQUEMIN, Compt. rend. **82** 261 (1876)] en ook wol kleurt. Maar eveneens treedt de kleur terstond op in isoamyl- of isobutylalcohol als men de kleurlooze oplossing daarmede schudt [WITT Färber Zeitung **1**, 1 (1891)]. Dit blijkt nu ook het geval te zijn, als men de volgens DROOGLEEVER FORTUYN ontkleurde oplossing met isobutylalcohol schudt. Men krijgt dus daar den indruk evenzeer met een oplossing der carbinolverbinding te doen te hebben die dus alreeds in de oorspronkelijke oplossing aanwezig was. Wellicht dat ook daaraan toe te schrijven is, waarom de adsorptie van kleurstoffen schijnbaar zooveel langzamer verloopt dan van andere stoffen. Het langzaam zich vormen van den feitelijk geadsorbeerden vorm uit de (bovendien niet in ware oplossing verkeerende) carbinolverbinding wekt den schijn alsof het adsorptieproces hier langzaam verloopt.

Scheikunde. — De Heer HOOGEWERFF biedt eene mededeeling aan van den Heer J. P. TREUB: *„Over de verzeeping van vetten"*. II.

(Mede aangeboden door den Heer ZEEMAN).

§ 1. In een vorige verhandeling [1]) werden voor 't geval dat verzeeping in emulsie plaats grijpt, vergelijkingen afgeleid, die aangeven de hoeveelheden glycerine en vetzuur na een willekeurigen tijd in vrijen toestand aanwezig.

Deze vergelijkingen luiden:

$$g = 1 - \frac{2pq}{(2p-3)(q-3)} e^{-3kt} + \frac{3q}{(2p-3)(q-2p)} e^{-2pkt} - \frac{6p}{(q-3)(q-2p)} e^{-qkt} \,. \quad (1)$$

$$T = 1 - \frac{1+(2p-1)(q-2)}{(2p-3)(q-3)} e^{-3kt} + \frac{2(q-p)}{(2p-3)(q-2p)} e^{-2pkt} - \frac{2p}{(q-3)(q-2p)} e^{-qkt} \,. \quad (2)$$

Vergelijking (1) stelt voor: de fractie van het totaal aantal moleculen glycerine, na den tijd t in vrijen toestand aanwezig (Relatieve concentratie van de vrije glycerine na den tijd t).

Vergelijking (2) geeft aan: de relatieve concentratie van het vrije vetzuur na den tijd t.

In deze vergelijkingen stellen p en q voor: de concentratievergrooting van di- resp. monoglyceriden aan het aanrakingsoppervlak tusschen vet- en water-phase, tengevolge van de optredende adsorptie.

Is de snelheidsconstante k in werkelijkheid niet constant (zooals bij de verzeeping in emulsie, waar het aanrakingsoppervlak tusschen vet- en waterphase, voortdurend van grootte verandert), dan hebben de vergelijkingen (1) en (2) *ieder op zich zelf* geen physische beteekenis. Elimineert men echter $k \times t$, wat bij verschillende getallenwaarden van p en q mogelijk is, dan komt men tot vergelijkingen, van de algemeene gedaante $f(g, T) = 0$, die het verband aangeven tusschen de relatieve concentraties van vrije glycerine en vrij vetzuur, bij de aangenomen waarden van de absorptie constanten p en q. Zooals nader werd bewezen [2]) zijn deze vergelijkingen onafhankelijk van de veranderlijkheid der snelheidsconstante k.

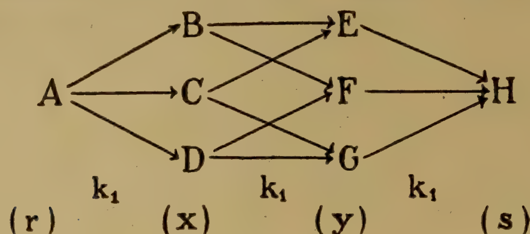
Bij de verzeeping in emulsie treden dus complicaties op, die het trapsgewijs verloop der verzeeping in sommige gevallen geheel bedekken (verzeeping in alcalisch milieu) en het is nu van belang het ideale ge-

[1]) Deze verslagen **25**, 872 (1916).

[2]) l. c. 878.

val waarbij dergelijke complicaties niet optreden, nader te onderzoeken.

Stellen we ons voor: de verzeeping van triacetine in oplossing en nemen we aan, dat de drie estergroepen volkomen gelijkwaardig zijn [1]). De verzeeping heeft dan plaats volgens onderstaand schema:



Hierin stelt A het triglyceride voor, B, C en D de diglyceriden, E, F en G de monoglyceriden en H glycerine. Laat het aantal moleculen van elk dezer stoffen, aanwezig na een tijd t, worden voorgesteld door r, x, y en s, waarbij x en y aangeven het aantal moleculen der drie di- resp monoglyceriden elk afzonderlijk, en zij de snelheidsconstante bij de afsplitsing van elke vetzuurgroep k_1.

De snelheidsvergelijkingen zijn dan:

$$-\frac{dr}{dt} = 3k_1 \cdot r,$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 r - 2k_1 \cdot x,$$

$$\frac{dy}{dt} = 2k_1 x - k_1 y,$$

$$\frac{ds}{dt} = 3k_1 y.$$

Gaan we uit van a moleculen triglyceride dan is hieruit te berekenen, dat het aantal moleculen der verschillende trappen aanwezig na een tijd t bedraagt de waarden uit kolom 2 van tabel 1.

TABEL 1.

1	2	3
Glyceriden	Aantal molec. aanwezig na den tijd t.	Relat. concentraties na den tijd t.
Triglyceride	$r = a \cdot e^{-3k_1t}$	$v = e^{-3k_1t}$
Diglyceride	$3x = 3a \cdot e^{-2k_1t}(1-e^{-k_1t})$	$d = 3e^{-2k_1t}(1-e^{-k_1t})$
Monoglyceride	$3y = 3a \cdot e^{-k_1t}(1-e^{-k_1t})^2$	$m = 3e^{-k_1t}(1-e^{-k_1t})^2$
Glycerine	$s = a \cdot (1-e^{-k_1t})^3$	$g = (1-e^{-k_1t})^3$

[1]) Aangaande de juistheid van deze aanname zie § 3 en 4.

De relatieve concentraties (fractie van het totaal mogelijk aantal moleculen) van elk der glyceriden wordt dus voorgesteld door de waarden uit kolom 3 van tabel 1. De som van deze relatieve concentraties is natuurlijk steeds $= 1$.

Berekent men nu ten slotte het aantal moleculen azijnzuur (z) dat is afgesplitst na den tijd t, dan vindt men uit $z = 3(x + 2y + s)$:

$$z = 3a(1 - e^{-k_1 t}).$$

Waar nu $3a$ moleculen azijnzuur mogelijk zijn, is dus de relatieve concentratie T van het vrije azijnzuur:

$$\underline{T = 1 - e^{-k_1 t}}$$

De beide relatieve concentraties, die hier 't meest van belang zijn, zijn die van het vrije vetzuur en van de vrije glycerine, n.l.:

$$g = (1 - e^{-k_1 t})^3 \quad . \; . \quad (3) \quad \text{en} \quad T = 1 - e^{-k_1 t} \quad . \; . \quad (4)$$

waaruit volgt:

$$\underline{g = T^3} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

of in woorden:

Bij trapsgewijze verzeeping van een ester van een driewaardig alcohol (met gelijkwaardige OH groepen) en een éénwaardig zuur is, onafhankelijk van den tijd, de relatieve concentratie der vrije alcohol steeds gelijk aan de derde macht der relatieve concentratie van het vrije zuur, voorop gesteld dat geen complicaties (als bij de verzeeping in emulsie) plaats vinden.

Verzeept men een ester van een driewaardig zuur en een éénwaardige alcohol dan geldt natuurlijk het omgekeerde.

De vergelijkingen (3) en (4) zijn uit (1) en (2) af te leiden door $p = q = 1$ te stellen.

We kunnen nu onze beschouwingen ook toepassen op het omgekeerde geval n.l. de verestering van glycerine met de aequivalente hoeveelheid azijnzuur.

In dit geval is de reactie bimoleculair, daar de reactiesnelheid niet alleen afhankelijk is van het aantal nog onveresterde OH groepen, maar eveneens van het aantal moleculen vrij vetzuur. Wanneer we dus snelheidsvergelijkingen opstellen als in het geval van triglycerideverzeeping, d.w.z. wanneer we in onze vergelijkingen alleen uitdrukken het aantal vrije OH groepen, die veresterd kunnen worden, en *niet* het aantal azijnzuurmoleculen, dat beschikbaar is om deze verestering tot stand te brengen, dan zal de snelheidsconstante k_2, die in deze vergelijkingen voorkomt [1]) in werkelijkheid

---

[1]) We zullen hier en later door k_1 aanduiden de snelheidsconstante in verzeependen zin, door k_2 die in veresterenden zin.

niet constant zijn, maar varieeren met de azijnzuurconcentratie en dus met den tijd.

De formules voor g en T, die men door integratie uit deze snelheidsvergelijkingen verkrijgt zullen dan weer ieder op zichzelf geen physische beteekenis hebben. Elimineert men echter $k_2 \times t$, wat steeds mogelijk is, dan geeft de verkregen vergelijking het verband aan, dat tusschen g en T op elk oogenblik van de verestering bestaat, en wel onafhankelijk van de variatie van k_2.

De zoo opgestelde snelheidsvergelijkingen bij de verestering luiden:

$$-\frac{ds}{dt} = 3k_2 \,.\, s,$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 s - 2k_2 y,$$

$$\frac{dx}{dt} = 2k_2 y - k_2 \,.\, x$$

$$\frac{dr}{dt} = 3k_2 \,.\, x,$$

waaruit, na integratie en invoering der relatieve concentraties, volgt:

$$g = e^{-3k_2 t}, \text{ en } T = e^{-k_2 t} \text{ en dus } g = T^3$$

We zien dus, dat, zoowel voor de reactie in verzeependen zin als voor die in veresterenden zin, geldt $g = T^3$. Hieruit volgt, dat wanneer beide reacties tegelijk plaats vinden (d. w. z. wanneer zich een evenwicht instelt) eveneens geldt $g = T^3$.

Men kan dit als volgt bewijzen:

Bij de evenwichtsreactie geldt:

$$\frac{dg}{dT} = \frac{dg_1 + m\, dg_2}{dT_1 + m\, dT_2},$$

waarin $\frac{dg_1}{dT_1}$ slaat op de reactie in verzeependen zin en $\frac{dg_2}{dT_2}$ op de reactie in veresterenden zin, en waarin m een met den tijd varieerende grootheid is.

Waar nu elk oogenblik:

$$\frac{dg_1}{dT_1} = \frac{dg_2}{dT_2} = 3T^2$$

is ook:

$$\frac{dg}{dT} = 3T^2,$$

onafhankelijk van de waarde van m.

Waar verder de evenwichtsreactie in 'tzelfde punt aanvangt als

een der afloopende reacties (n.l. $g = T = 0$, of $g = T = 1$) moet dus ook voor de evenwichtsreactie gelden:

$$g = T^3.$$

Vond de verzeeping *niet* trapsgewijs plaats, maar splitste triacetine zich direct in glycerine en azijnzuur, dan zou als $1/n$ van de glycerine was afgesplitst ook $1/n$ van het azijnzuur in vrijen toestand aanwezig zijn, zoodat in dit geval de relatieve concentraties van glycerine en azijnzuur steeds aan elkaar gelijk zouden zijn. Voor de verestering van aequivalente hoeveelheden glycerine en azijnzuur geldt natuurlijk 'tzelfde.

Het vergelijken van de relatieve concentraties van begin- resp. eind-producten levert dus een direct quantitatief bewijs voor het al of niet trapsgewijs verloop van een reactie.

§ 2. Het voorbeeld der triacetineverzeeping in waterige oplossing is experimenteel weinig toegankelijk wegens de moeilijkheid de vrije glycerine hier quantitatief te bepalen.

Esters, waarbij vrije alcohol en vrij zuur gemakkelijker zijn te bepalen, zijn de vetten. Glycerine is in water oplosbaar, de glyceriden der hoogere vetzuren zijn dit nagenoeg niet, evenmin als deze vetzuren zelf, zoodat dus de afgesplitste glycerine hiervan gemakkelijk is af te zonderen.

De geringe wateroplosbaarheid der hoogere glyceriden brengt echter met zich mee, dat de meeste verzeepingsprocessen niet in oplossing, maar in emulsie verloopen.

Een procédé echter, dat, gedeeltelijk althans, in oplossing verloopt, is de z.g. zwavelzure verzeeping.

Door Van Eldik Thieme [1]) zijn bij deze verzeepingsmethode de lagere glyceriden geisoleerd, waarmee het trapsgewijs verloop der reactie qualitatief is bewezen.

De methode komt op 't volgende neer: Aan het op 120° of hooger verhitte vet wordt 5—10% sterk zwavelzuur toegevoegd. Men laat het zuur eenigen tijd inwerken, laat daarna het reactieproduct in kokend water loopen en kookt de nu gevormde emulsie met stoom totdat de vereischte splitsingsgraad bereikt is.

Gedurende de eerste phase van het proces heeft de reactie in oplossing plaats. De werking van het zwavelzuur is hier tweeledig: 1°. werkt het sterke zuur verzeepend, en 2°. grijpt het de dubbele binding van het aanwezige oliezuur aan, waardoor dit, na afloop der bewerkingen (verzeeping in emulsie en distillatie), gedeeltelijk

[1]) Diss. Delft 1911. J. f. pr. Chemie (2) **85** 284 (1912).

als isoöliezuur wordt teruggevonden, dat bij gewone temperatuur vast is. Deze verzeepingsmethode wordt dan ook daar toegepast, waar een zoo hoog mogelijk rendement aan vast vetzuur verlangd wordt.

Om nu het trapsgewijs verloop der verzeeping met sterk zwavelzuur quantitatief na te gaan is het noodzakelijk van een verzadigd triglyceride uit te gaan ten einde deze complicatie te vermijden. Een geschikt materiaal is het trilaurine (te bereiden uit Tangkallak-vet door omkristalliseeren uit alcohol) hetzelfde triglyceride, dat ook door VAN ELDIK THIEME werd gebruikt.

Na herhaalde vergeefsche pogingen het partieel verzeepte vet af te zonderen zonder dat verder verzeeping in emulsie plaats vond, werd de volgende methode toegepast:

5 gram trilaurine werd nauwkeurig afgewogen in een bekerglas van 250 cc. Het werd voorzichtig opgesmolten, een zekere hoeveelheid sterk zwavelzuur werd toegevoegd en het geheel werd goed gemengd. Het bekerglas werd nu toegedekt met een horlogeglas en eenigen tijd 't zij in een droogstof, 't zij bij kamertemperatuur gelaten waarbij nog herhaalde malen werd omgeroerd.

Na verstrijken van den gestelden tijd werd het bekerglas in ijs afgekoeld en werd, om glycerine en zwavelzuur van de glyceriden en het vetzuur te scheiden, zooveel fijngestampt ijs toegevoegd als noodig was om de temperatuur onder 0° C. te houden. Na menging werd aether toegevoegd en het geheel quantitatief in een scheitrechter gebracht Na doorschudden en scheiding der lagen [1]) werd de waterlaag zoo scherp mogelijk afgelaten en opgevangen ter bepaling van de hoeveelheid vrije glycerine.

De aetherlaag werd met alcohol in een Erlenmeyer gespoeld en met alcoholische K O H getitreerd om de hoeveelheid afgesplitst vetzuur vast te leggen. Bij deze titratie wordt steeds een weinig zwavelzuur meegetitreerd. Dit werd na verdamping van aether en alcohol, ontleding der zeep met zoutzuur en na verwijderen der vetzuren met aether, gravimetrisch bepaald en in mindering gebracht.

Het glycerinewater werd nog herhaalde malen met aether uitgeschud om sporen glyceriden te verwijderen, daarna gekookt tot alle aether (en alcohol uit de aether afkomstig) weer verwijderd was. De glycerine werd daarna bepaald door oxydatie met kaliumbichromaat van bekende sterkte en terugtitreeren met natriumthiosulfaat volgens de methode van STEINFELS [2]).

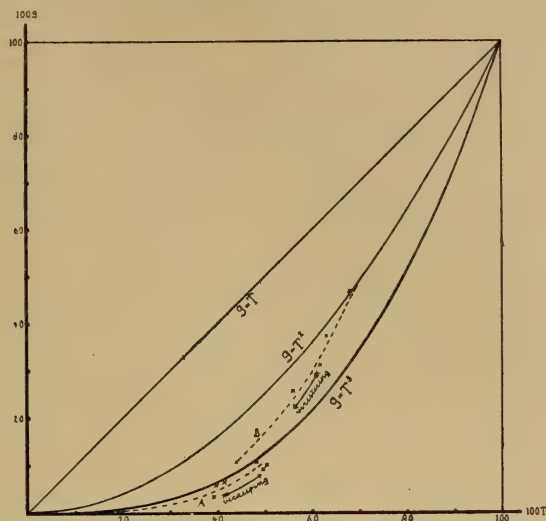
De zoo verkregen resultaten vindt men vereenigd in tabel 2

---

[1]) Bij aanwezigheid van voldoende zwavelzuur heeft men binnen enkele minuten een goede scheiding

[2]) Seifens. Ztg. **42** 721 (1915).

(kromme A van de figuur). De relatieve concentraties zijn hier beide in procenten aangegeven. Het blijkt, dat in korten tijd een



evenwichtstoestand wordt bereikt, waarvan de ligging met de concentratie van het zwavelzuur verandert.

TABEL 2.

Verzeeping van Trilaurine.

1	2	3	4	5	6	7	8
Tijd van inwerking (ongeveer)	Temperatuur	Sterkte v. h. H_2SO_4	Aantal cc. H_2SO_4 op 5 gr. trilaurine	100 T gev.	100 g. ber.	100 g. gev.	Opmerkingen
1 uur	60°	91.5%	15	39.6	6.2	5.7	
1 »	90	»	»	41.3	7.0	6.4	
2 »	95	»	»	54.0	15.8	(4.9)	verkoling!
4 »	75	»	5.5	39.0	5.9	3.1	
3 »	75	95%	0.25	15.35		—	
1 »	60	»	40	49.4	12.1	8.9	
1 »	20	»	30	50.4	12.8	10.0	
15 min.	20	»	20	48.1	11.15	10.7	

Steeds werd nog iets minder afgesplitste glycerine gevonden dan met $g = T^3$ overeenkomt. De afwijking is gering, maar gemiddeld grooter dan de waarnemingsfout. In § 3 zal de beteekenis hiervan nader uiteengezet worden.

Waar door de instelling van een evenwicht slechts een klein gebied bij de verzeeping kon onderzocht worden, werd getracht de gevonden kromme te completeeren door uit te gaan van aequivalente hoeveelheden glycerine en laurinezuur en deze opgelost in sterk zwavelzuur te veresteren. De werkwijze was hierbij geheel dezelfde als in 't voorgaande geval, in plaats van 5 gram trilaurine werden nu afgewogen 4.705 gram laurinezuur en 0.710 gr. glycerine.

De zoo verkregen resultaten vindt men vereenigd in tabel 3 (kromme B. v/d. figuur).

Het blijkt, dat bij de verestering steeds méér vrije glycerine aanwezig is dan met $g = T^3$ overeenkomt, en wel des te meer naarmate de verestering minder ver is gegaan.

Het is nu dus de vraag: hoe zijn de afwijkingen, bij de verzeeping en de verestering gevonden, te verklaren?

TABEL 3.

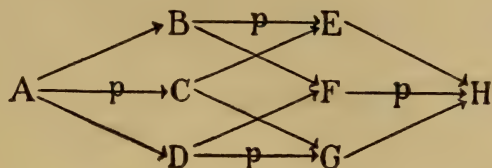
Verestering van laurinezuur met glycerine.

1	2	3	4	5	6	7	8
Tijd van inwerking (ongeveer)	Temperatuur	Sterkte v. h. toegevoegde H_2SO_4	Aantal cc. H_2SO_4 op 4.705 gr. laurinezuur en 0.710 gr. glycerine	100 T gev.	100 T^3	100 g gev.	100 T_2
5 uur	20°	95%	20	43.8	8.4	10.6	19.2
1 „	„	„	„	55.9	17.45	25.8	31.25
20 min.	„	„	„	61.75	23.5	31.3	38.1
10 „	„	„	„	63.1	25.1	37.3	39.8
5 „	„	„	„	67.9	31.3	46.9	46.1

§ 3. Kort na het verkrijgen der in tabel 2 en 3 vereenigde resultaten stelde ik mij deze quaestie zóó voor: Waar secundaire esters over 't algemeen langzamer verzeept worden dan primaire ligt het voor de hand te verwachten dat de middelste estergroep van het triglyceride ook langzamer in reactie zal treden dan de beide andere. We kunnen dan verwachten bij verzeeping te vinden dat $g < T^3$. Verestert men omgekeerd laurinezuur met glycerine dan zal vermoedelijk ook in dat geval de secundaire alcoholgroep langzamer reageeren.

't Leek mij hierdoor verklaarbaar dat bij de verestering omgekeerd $g > T^3$ werd gevonden. Bij nader inzien bleek het laatste echter geheel onjuist.

Beschouwen we eerst de verzeeping van het triglyceride en zij de snelheidsconstante der verzeeping van de secundaire estergroep $= p.k_1$, die der beide primaire estergroepen $= k_1$, dan komen we tot het volgende schema:



Bij de berekening der relatieve concentraties der verschillende mono- en di- glyceriden moeten we nu in 't oog houden dat deze concentraties *niet* onderling gelijk zijn.

We vinden nu dat na den tijd t:

$$g = (1 - e^{-pk_1 t})(1 - e^{-k_1 t})^2 \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

$$T = 1 - \tfrac{1}{3} e^{-pk_1 t} - \tfrac{2}{3} e^{-k_1 t} \quad \ldots \ldots \quad (7)$$

Substitueert men in deze vergelijkingen $p = 1$, dan vindt men natuurlijk weer de vergelijkingen (3) en (4) terug.

Het is nu de vraag: hoe ligt de kromme $f(g, T) = 0$, wanneer $p \gtrless 1$ is, t.o.v. de kromme $g = T^3$.

Bij $p \gtrless 1$ hebben we volgens (6):

$$g = (1 - e^{-k_1 t})^2 . (1 - e^{-pk_1 t}) = (1 - e^{-k_1 t})^3 . \frac{1 - e^{-pk_1 t}}{1 - e^{-k_1 t}},$$

of

$$g = (1 - e^{-k_1 t})^3 . \left\{ 1 + \frac{e^{-k_1 t} - e^{-pk_1 t}}{1 - e^{-k_1 t}} \right\} \quad \ldots \ldots \quad (8)$$

Voorts is:

$$T = 1 - \tfrac{2}{3} e^{-k_1 t} - \tfrac{1}{3} e^{-pk_1 t} = 1 - e^{-k_1 t} + \tfrac{1}{3} (e^{-k_1 t} - e^{-pk_1 t}),$$

of

$$T = (1 - e^{-k_1 t}) \left\{ 1 + \tfrac{1}{3} \frac{e^{-k_1 t} - e^{-pk_1 t}}{1 - e^{-k_1 t}} \right\} \quad \ldots \ldots \quad (9)$$

Stellen we de breuk:

$$\frac{e^{-k_1 t} - e^{-pk_1 t}}{1 - e^{-k_1 t}} = \Delta,$$

waarin dus Δ positief of negatief is al naar gelang p grooter of kleiner is dan de eenheid, dan volgt uit (8)

$$g = (1 - e^{-k_1 t})^3 . (1 + \Delta) \quad \ldots \ldots \quad (10)$$

en uit (9)

$$T = (1 - e^{-k_1 t})(1 + \tfrac{1}{3} \Delta)$$

of

$$T^3 = (1 - e^{-k_1 t})^3 (1 + \tfrac{1}{3} \Delta)^3 . \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

Uit (10) en (11) volgt:

$$\frac{g}{T^3} = \frac{1 + \Delta}{(1 + \frac{1}{3}\Delta)^3} = \frac{1 + \Delta}{1 + \Delta + \frac{1}{3}\Delta^2 + \frac{1}{27}\Delta^3} \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Deze breuk is steeds < 1, ook als Δ negatief is, daar de derde machtsterm nooit kan overwegen. Het laatste bewijst men gemakkelijk aldus:

Is $\Delta < 0$ dan is voor het overwegen van den 3e machtsterm noodig:

$$-\frac{1}{27}\Delta^3 > \frac{1}{3}\Delta^2, \quad \text{dus} \quad \Delta < -9,$$

en dus

$$e^{-k_1 t} - e^{-pk_1 t} < -9 + 9e^{-k_1 t},$$

of

$$8e^{-k_1 t} + e^{-pk_1 t} > 9,$$

en hieraan kan nooit voldaan worden, daar $e^{-k_1 t}$ en $e^{-pk_1 t}$ steeds kleiner zijn dan 1.

Uit 't voorgaande volgt dus, dat wanneer p afwijkt van de waarde **1**, 't zij $p > 1$, of < 1 is, bij verzeeping steeds *minder* glycerine in vrijheid gezet zal worden, dan met $g = T^3$ overeenkomt.

§ 4. Beschouwen we nu de verestering, die volgens 't zelfde schema verloopt. We vinden dan:

$$g = e^{-(p+2)k_2 t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

en

$$T = \frac{1}{3}e^{-pk_2 t} + \frac{2}{3}e^{-k_2 t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

We vragen ons nu weer af: hoe ligt voor waarden van $p \gtrless 1$ de door (13) en (14) vastgelegde $f(g, T) = 0$ ten opzichte van de kromme $g = T^3$.

We vinden uit (13) en (14) op dezelfde wijze als hiervóór:

$$g = e^{-3k_2 t} \cdot \left\{1 + \frac{e^{-pk_2 t} - e^{-k_2 t}}{e^{-k_2 t}}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

en

$$T = e^{-k_2 t} \left\{1 + \frac{1}{3}\frac{e^{-pk_2 t} - e^{-k_2 t}}{e^{-k_2 t}}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Stellen we de breuk:

$$\frac{e^{-pk_2 t} - e^{-k_2 t}}{e^{-k_2 t}} = \Delta,$$

waarin Δ nu positief of negatief is, al naar gelang p kleiner of grooter dan de eenheid is, dan volgt uit (15) en (16) weer:

$$\frac{g}{T^3} = \frac{1 + \Delta}{(1 + \frac{1}{3}\Delta)^3} < 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

We zien dus dat ook bij de verestering steeds $g < T^3$, indien p

afwijkt van de waarde 1, daar ook hier $\Delta < -9$ onmogelijk is.

Stelt zich nu een evenwicht in, dan vinden de reacties in verzeependen- en in veresterenden zin gelijktijdig plaats. Wijkt één estergroep van de beide andere af, dan voert elke verandering zoowel in de eene als in de andere richting tot een betrekking $g < T^3$ m.a.w. $g < T^3$ geldt hier ook voor de evenwichtsreactie.

Vatten we 't voorgaande kort samen dan blijkt:

Zoowel bij verzeeping van triglyceriden als bij verestering van aequivalente hoeveelheden glycerine en vetzuur is de relatieve concentratie van de vrije glycerine gelijk aan of kleiner dan de derde macht van de relatieve concentratie van het vrije vetzuur, al naarmate de verschillende groepen gelijkwaardig zijn of niet, vooropgesteld dat geen verdere complicaties (als bijv. bij de verzeeping in emulsie) plaats vinden.

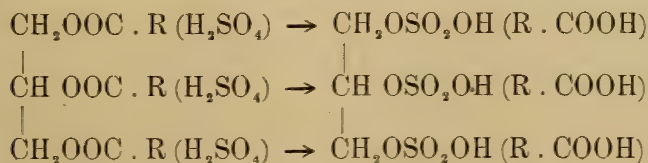
De ligging van de experimenteel bepaalde kromme A (zie de figuur) onder de kromme $g = T^3$ kan dus veroorzaakt zijn zoowel door een sneller als door een minder snel verloopende verzeeping der secundaire estergroep vergeleken bij de primaire estergroepen. Men mag echter aannemen, dat 't laatste 't geval is.

§ 5. Na 't voorgaande is 't duidelijk dat de experimenteel bepaalde kromme B van de figuur nooit haar verklaring kan vinden in ongelijkwaardigheid der estergroepen, er moet dus een andere reden zijn die maakt dat bij de verestering $g > T^3$. Die reden is vermoedelijk de tweewaardigheid van het zwavelzuur dat als medium dienst doet.

Beschouwen we om dit in te zien eerst het verzeepingsproces wat nader:

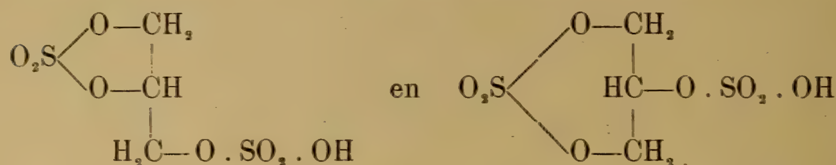
Wordt trilaurine met zwavelzuur samengebracht, dan vormen zich additieverbindingen. Het zwavelzuur is in deze verbindingen zeer los gebonden, in water wordt het onmiddellijk weer afgesplitst. Men kan de binding tusschen zwavelzuur en laurinezuur misschien wel 't best vergelijken met die tusschen water en zout in een zouthydraat. Hoe dit ook zij, de verzeeping kan men zich nu aldus voorstellen:

Het zwavelzuur dat aan een estergroep gebonden is, verdringt het laurinezuur daaruit onder vorming van glycerinezwavelzuur, zoodat, ten slotte, glycerinetrizwavelzuur, ontstaat. In vergelijking uitgedrukt:



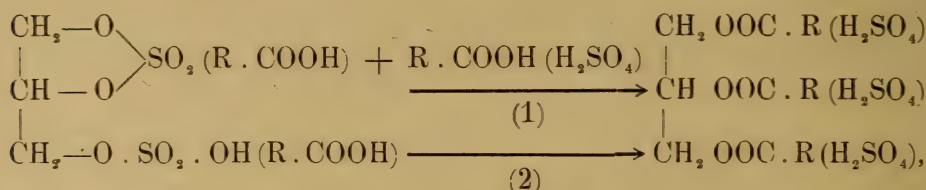
$$\begin{array}{lcl} CH_2OOC.R\,(H_2SO_4) & \rightarrow & CH_2OSO_2OH\,(R.COOH) \\ | & & | \\ CH\;OOC.R\,(H_2SO_4) & \rightarrow & CH\;OSO_2OH\,(R.COOH) \\ | & & | \\ CH_2OOC.R\,(H_2SO_4) & \rightarrow & CH_2OSO_2OH\,(R.COOH) \end{array}$$

Wat heeft nu omgekeerd bij verestering plaats in zwavelzuur milieu? Bij het mengen van glycerine, laurinezuur en zwavelzuur zal zich de glycerine onmiddellijk met het zwavelzuur binden, maar hierbij zal zich zeker niet alleen glycerinetrizwavelzuur vormen. Verbindt zich een molecuul zwavelzuur met een der alcoholgroepen van de glycerine, dan is de kans groot, dat de vrije zuurgroep van het zwavelzuur zich nog met een tweede alcoholgroep bindt van het zelfde glycerinemolecuul en men dus de verbindingen krijgt:



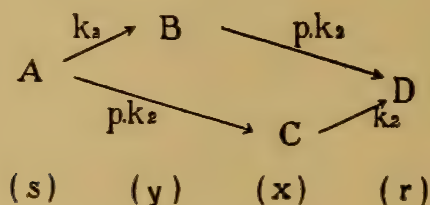
d. w. z. sulfaten van glycerinemonozwavelzuur.

De verestering van deze sulfaten kan men zich nu aldus voorstellen:



d.w.z. de beide OH groepen, die aan één molecuul H_2SO_4 zijn gebonden worden, te gelijk veresterd.

Gaan we nu na welk verband er in dit geval zal bestaan tusschen de relatieve concentraties van vrije glycerine en vrij laurinezuur. Stellen we de „snelheidsconstante" bij reactie (1) $= pk_2$ en bij reactie (2) $= k_2$, dan komen we tot het volgende schema voor de verestering:



Hierin stelt A voor de glycerine, die met een „snelheidsconstante" k_2 in monoglyceride B kan overgaan of met een „snelheidsconstante" pk_2 in diglyceride C. Elk van deze beide kunnen met de aangegeven „snelheidsconstanten" in triglyceride D overgaan.

Maken we nu de snelheidsvergelijkingen op, dan komen daarin voor p en k_2, die beide variabel zijn:

$$-\frac{ds}{dt} = (p+1)\,k_2 \,.\, s,$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 \,.\, s - pk_2 \,.\, y,$$

$$\frac{dx}{dt} = pk_2 \,.\, s - k_2 \,.\, x,$$

$$\frac{dr}{dt} = k_2 \,.\, x + pk_2 \,.\, y.$$

We kunnen echter p en k_2 van af het begin der reactie gedurende een klein tijdsverloop constant stellen en nagaan de gedaante van $f(g, T) = 0$, aan het eind van dit kleine tijdsverloop.

Zooals reeds vroeger besproken is, komt k_2 in deze laatste functie niet voor, waaruit volgt dat $f(g, T) = 0$ onafhankelijk is van de grootte en van de veranderingen van k_2. Het is nu echter de vraag of de factor p eveneens geëlimineerd kan worden, dan wel of hij in de vergelijking blijft staan. In 't eerste geval is $f(g, T) = 0$ ook onafhankelijk van p, in 't laatste geval niet. Het is natuurlijk direct in te zien, dat de factor p zeer zeker invloed zal hebben en dus niet zal zijn te elimineeren.

Dit maakt echter, dat de betrekking, die geldt aan het eind van het kleine tijdsverloop dat p constant geacht werd, niet de werkelijk doorloopen kromme voorstelt. Hieruit volgt dat de gevonden $f(g, T) = 0$ niet geldt gedurende het geheele verloop van de reactie, maar slechts een kromme voorstelt, die dienen kan ter orientatie of $g > T^3$ bij de gemaakte veronderstelling mogelijk is.

Hier komt nog bij, dat bij nadering van het evenwicht de reactie in tegengestelden zin meer en meer invloed gaat uitoefenen. Waar de beschouwde sulfaten wel veresterd worden tot glyceriden, maar bij de omgekeerde reactie niet worden teruggevormd, is het duidelijk, dat ten slotte hetzelfde evenwicht bereikt wordt als bij de verzeeping van tryglyceride.

Het is nu dus de vraag: is eenbeginwaarde van p te vinden waardoor de experimenteel gevonden kromme B plausibel te maken is.

Integratie der snelheidsvergelijkingen levert voor de relatieve concentraties van vrije glycerine en vrij vetzuur na den zeer kleinen tijd t:

$$g = e^{-(p+1)k_2 t} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

en

$$T = \tfrac{1}{3}\left\{2e^{-pk_2 t} + e^{-k_2 t}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

waaruit:

$$T = \tfrac{1}{3}\left\{ \frac{p}{2g^{p+1}} + \frac{1}{g^{p+1}} \right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

Vergelijking (19) geeft voor:

$p = 1$ $\quad T = g^{1/2}$ $\quad$ of $\quad g = T^2$

$p = 2$ $\quad T = \frac{1}{3}\{2g^{2/3} + g^{1/3}\}$,, $\quad g = \frac{1}{64}\{\sqrt{1 + 24T} - 1\}^3$

Vergelijkt men nu de experimenteel gevonden waarden met de waarden uit kolom 8 van tabel 3 en met de kromme $g = T^2$ van de figuur, dan blijkt, dat het experiment door bovenstaande reactie verklaard kan worden, indien de beginwaarde van $p \geq 1$ is.

Het bovenstaande zou feitelijk gecompleteerd moeten worden met de bepaling van de hoeveelheid ,,sulfaat van glycerinemonozwavelzuur", dat zich bij mengen van glycerine en zwavelzuur vormt, wat echter uiterst moeilijk zal zijn uit te voeren.

De bedoeling is dan ook alleen een plausibele verklaring te geven van de experimenteel gevonden kromme B van de figuur. Of deze verklaring geheel juist is zal misschien door latere experimenten kunnen worden uitgemaakt.

We zien dus, dat bij de verestering van glycerine met vetzuur opgelost in sterk zwavelzuur, weer complicaties optreden, die een afwijking van het ideale geval veroorzaken.

Vermoedelijk zullen andere dan glycerineësters meer geschikt zijn dit ideale geval te verwezenlijken. Uit 't bovenstaande blijkt echter, dat juist de afwijkingen vaak waardevolle gegevens verschaffen omtrent het mechanisme van een trapsgewijs verloopende reactie.

Ten slotte nog een enkel woord over de tweede phase der zwavelzure verzeeping, n.l. het opkoken met water. Laat men het reactieproduct der eerste phase in kokend water loopen dan vormt zich een zeer fijne emulsie waarvan de dispersiteit echter snel afneemt. De aanvankelijke fijnheid wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van monolaurine, dat de oppervlakte-spanning tusschen water en vet sterk verlaagt [1]). Dit gaat gepaard met adsorptie van het monolaurine aan het aanrakingsoppervlak tusschen vet en water (de plaats van reactie bij verzeeping in emulsie) waardoor het snel verzeept wordt en de dispersiteit der emulsie afneemt [2]). Een gevolg hiervan is, dat in het begin-stadium der tweede phase een aanmerkelijke glycerineafsplitsing plaats vindt.

Bij de verzeeping in emulsie wordt nu het verband tusschen de

---

1) Treub l. c. 884.

2) Bij het behandelen van vetten, die onverzadigde zuren bevatten, met sterk zwavelzuur bij hooge temperatuur ontstaan verbindingen, die een groote dispersiteit der emulsie gedurende langeren tijd in stand houden.

relatieve concentraties van vrij vetzuur en vrije glycerine beheerscht door de adsorptie der lagere glyceriden aan het aanrakingsoppervlak tusschen vet en water. In dat geval zijn de drie estergroepen van het triglyceride met zeer groote benadering als gelijkwaardig aan te nemen. De vergelijking $T = 1/3\,(g + g^{2/3} + g^{1/3})$ waaraan deze onderstelling ten grondslag ligt en welke geldt voor het TWITCHELL-proces geldt ook aan het eind der tweede phase der zwavelzure verzeeping, wanneer het water slechts weinig zwavelzuur bevat (1 à 2 $^0/_0$). Is het water sterker zuur, dan is $T > 1/3\,(g + g^{2/3} + g^{1/3}$.

RÉSUMÉ.

Voor het ideale geval, dat triglycerideverzeeping plaats vindt in oplossing, de estergroepen alle gelijkwaardig zijn, en geen complicaties optreden, werd het verband tusschen de relatieve concentraties van vrije glycerine en vrij vetzuur afgeleid.

In dit geval geldt, dat de relatieve concentratie van de vrije glycerine op elk oogenblik gelijk is aan de derde macht van de relatieve concentratie van het vrije vetzuur.

Voor 't ideale geval van verestering geldt 'tzelfde.

Bij de verzeeping van trilaurine met sterk zwavelzuur werd een geringe afwijking gevonden, veroorzaakt door de niet volkomen gelijkwaardigheid der drie estergroepen.

Bij de verestering van aequivalente hoeveelheden laurinezuur en glycerine opgelost in sterk zwavelzuur werden afwijkingen gevonden, die vermoedelijk veroorzaakt worden door de werking van het tweebasische zwavelzuur.

Laboratorium der Kon. Stearinekaarsen-fabriek „Gouda”.

Gouda, Mei 1917.

Scheikunde. — De Heer HOOGEWERFF biedt, namens de Heeren A. SMITS, G. MEYER en R. TH. BECK, een mededeeling aan: *„Over den zwarten fosfor"*. II.

(Mede aangeboden door den Heer ZEEMAN).

Zooals reeds vroeger werd medegedeeld, hebben onze onderzoekingen, met den zwarten fosfor van BRIDGMAN verricht, het vermoeden gevestigd, dat deze nieuwe vorm van den fosfor onder den dampdruk steeds metastabiel is.

Dat dit bij de tripelpuntstemperatuur van den zwarten fosfor het geval is, staat vast, want het bleek, dat de zwarte fosfor ± 2° lager smelt, dan de violette fosfor, dus bij ± 587.5°. De dampspanningsbepalingen gaven echter uitkomsten, die hoewel dit niet waarschijnlijk leek, wezen op de mogelijkheid, dat beneden ± 560° de zwarte en boven die temperatuur de violette fosfor de kleinste dampspanning zou bezitten, of m. a. w. dat er bij ± 560° een overgangspunt tusschen zwarten en violetten P bestaat. Noodzakelijk scheen deze conclusie echter geenszins, daar de uitkomsten ook te verklaren waren door een te langzame instelling van het innerlijk evenwicht bij temperaturen onder ± 560°.

Om na te gaan of de zwarte fosfor onder 568° inderdaad stabiel is, werden de volgende experimenten genomen. Gelijke hoeveelheden violette en zwarte P werden met 1 °/₀ Jodium in een buisje van moeilijk smeltbaar glas in vacuo 13 *dagen* achtereen in een bad van KNO_3—$NaNO_3$ op ± 480° verhit.

Daarop werd het buisje snel uit het bad genomen, de inhoud met CS_2 geëxtraheerd enz. en vervolgens, volgens de zweef-methode het soort. gew. bepaald. Het bleek toen, dat bijna alles was overgegaan in een stof met een spec. gew. **2.3**, terwijl enkele deeltjes nog het spec. gew. **2.7** bezaten. Hieruit volgt dus reeds, dat 560° geen overgangs-temperatuur is, want bij 480° zette de zwarte P zich nog om in de violette en was dus metastabiel [1]).

Bij het volgende experiment werd de verhouding tusschen zwarten en violetten fosfor anders gekozen, n.l. 0.9 zwarten P en 0.1 violetten

---

[1]) Zonder contact met violetten P hebben wij den zwarten P niet in violetten P kunnen omzetten. Zelfs na 4 uur verhitten van zwarten P met 1 °/₀ J op 580° was niet de minste verandering opgetreden.

P en aan dit mengsel werd weer 1 % J toegevoegd. Het resultaat was, dat na 16 *dagen* verhitten op 450° practisch alles een spec. gew. van 2.4 had verkregen, waaruit dus in overeenstemming met het resultaat van het vorige experiment volgt, dat de violette P bij 450° onder den dampdruk metastabiel is.

Het was nu de vraag, of dit ook nog bij lagere temperatuur aan te toonen zou zijn.

Er werden twee buisjes van moeilijk smeltbaar glas genomen; het eene gevuld met $^4/_5$ violetten + $^1/_5$ zwarten P en het andere met $^1/_5$ violetten + $^4/_5$ zwarten P. Aan beide mengsels werd weer 1 % J toegevoegd. De buisjes werden daarop, na leegpompen en afsmelten, gedurende $3^1/_2$ *maand* verhit op 380°. Toen daarna de inhoud van beide buisjes werd onderzocht, bleek, dat de massa, die aanvankelijk voor $^4/_5$ uit violetten en $^1/_5$ uit zwarten P bestond, *geheel* was overgegaan in de violette modificatie, terwijl het mengsel, dat aanvankelijk voor $^1/_5$ uit violetten en $^4/_5$ uit zwarten P bestond, niet merkbaar was veranderd.

Waaraan het moet worden toegeschreven, dat daar, waar de zwarte fosfor sterk in de minderheid was, hij zich totaal in den violetten omzette, terwijl in het andere geval van een omzetting niets te constateeren was, kan nog niet met zekerheid worden vastgesteld; het eene positieve resultaat bewijst echter reeds, dat ook bij 380° de zwarte modificatie onder den dampdruk de metastabiele is, en hiermede heeft de opvatting, in de vorige mededeeling [1]) uiteengezet, zéér aan waarschijnlijkheid gewonnen.

Amsterdam, 10 April 1917. *Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit.*

1) Proc. 18, 992 (1915).

Scheikunde. — De Heer HOOGEWERFF biedt, namens de Heeren A. SMITS en C. A. LOBRY DE BRUYN, een mededeeling aan: „*Over het electro-chemisch gedrag van Nikkel*".

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

1. Nikkel is een metaal, dat zich buitengewoon langzaam in innerlijk evenwicht stelt en daardoor uiterst gemakkelijk is te verstoren. Maakt men nikkel, gedompeld in een oplossing van $NiSO_4$ of $Ni(NO_3)_2$, tot anode resp. tot kathode, dan treedt reeds bij zéér kleine stroomdichtheden een sterke polarisatie op. Ook bij aantasten door chemische reagentia, als HNO_3, H_2SO_4 enz., wordt nikkel zeer gemakkelijk in edele richting verstoord.

In een oplossing van $NiSO_4$, die in kontakt is met de atmosfeer, neemt nikkel niet den evenwichtspotentiaal aan, eenvoudig omdat de aantasting, die het nikkel onder deze omstandigheden door de in den electrolyt opgeloste luchtzuurstof ondergaat, voldoende is om een vrij groote verstoring van het innerlijk-evenwicht in het metaaloppervlak te weeg te brengen. Dat deze kleine hoeveelheden zuurstof zoo'n sterke invloed uitoefenen, moet hierdoor worden verklaard, dat de zuurstof tevens een negatieve katalysator voor de instelling van het innerlijk-evenwicht is. Het merkwaardige is nu, dat niet alleen zuurstof maar ook waterstof voor dit proces een negatieve katalysator is gebleken, zoodat nikkel ook in een oplossing, die onder een waterstof atmosfeer staat, niet den evenwichtspotentiaal aanneemt.

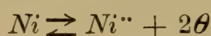
2. Onbekend met deze omstandigheden heeft men steeds de Nikkelpotentiaal gemeten in een waterstof-atmosfeer of in lucht, in de meening, dat men zoodoende den evenwichtspotentiaal van dit metaal mat. Alleen SCHOCH heeft den nikkelpotentiaal ook in het luchtledig gemeten en gevonden, dat deze verschilt van dien, welke zich instelt in een waterstof-atmosfeer.

Aan de hand van de nieuwe beschouwingen omtrent den innerlijken toestand, en het chemisch resp. electromotorisch gedrag van metalen, zijn nu door ons eenige experimenten genomen met het resultaat, dat het gedrag van nikkel, dat nog véél merkwaardiger is, dan men meende, op uiterst eenvoudige wijze kan worden verklaard.

Om dit aan te toonen is het noodig, de conditie voor de waterstof-

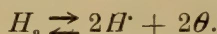
ontwikkeling, uit een waterstofionen bevattend oplosmiddel, door een metaal (hier nikkel) te bespreken.

Zooals reeds vroeger werd uiteengezet heeft men in dit geval te maken met de twee volgende evenwichten (in de vloeistof)



$$Ni \rightleftarrows Ni^{\cdot\cdot} + 2\theta$$

en



$$H_2 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2\theta.$$

Wanneer de electronen-concentratie van het nikkelevenwicht grooter is, dan die van het waterstofevenwicht, overeenkomstig een waterstof-druk van een atmosfeer, dan zal waterstof-ontwikkeling moeten optreden.

Nu is:

$$L_{Ni} = (Ni^{\cdot\cdot})\,(\theta)^2 \quad \text{en} \quad L_{H_2} = (H^{\cdot})^2\,(\theta)^2$$

waaruit volgt:

$$(\theta)^2_{L_{Ni}} = \frac{L_{Ni}}{(Ni^{\cdot\cdot})} \quad \text{en} \quad (\theta)^2_{L_{H_2}} = \frac{L_{H_2}}{(H^{\cdot})^2}$$

zoodat de conditie voor de H_2-ontwikkeling is:

$$\frac{L_{Ni}}{(Ni^{\cdot\cdot})} > \frac{L_{H_2}}{(H^{\cdot})^2}$$

of:

$$L_{Ni} > L_{H_2} \frac{(Ni^{\cdot\cdot})}{(H^{\cdot})^2}$$

Stel $(Ni^{\cdot\cdot}) = 1$ dan moet dus:

$$L_{Ni} > \frac{L_{H_2}}{(H^{\cdot})^2}$$

of:

$$(H^{\cdot})^2 > \frac{L_{H_2}}{L_{Ni}}.$$

Nu is:

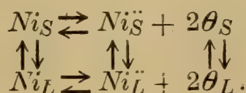
$$L_{H_2} = 10^{2 \times -48} \quad \text{en} \quad L_{Ni} = 10^{2 \times -45}$$

dus moet: $(H^{\cdot}) > 10^{-3}$.

Wanneer dus de waterstof-ionen-concentratie meer dan 10^4 maal zoo groot is, als in zuiver water, moet het metaal nikkel waterstof-ontwikkeling geven, hetgeen echter niet het geval is.

Hoe dit te verklaren is, zal uit het volgende blijken.

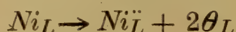
Daartoe beschouwen wij het ons hier interesseerende evenwicht in het stelsel Ni — electrolyt, n.l.:



$$\begin{array}{ccccc} Ni_S & \rightleftarrows & Ni^{\cdot\cdot}_S & + & 2\theta_S \\ \uparrow\downarrow & & \uparrow\downarrow & & \uparrow\downarrow \\ Ni_L & \rightleftarrows & Ni^{\cdot\cdot}_L & + & 2\theta_L . \end{array}$$

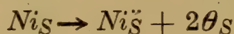
Nu weten wij, dat waterstofontwikkeling optreedt, wanneer de electronen zich vereenigen met de waterstof-ionen tot waterstof-moleculen. Deze electronen zouden dan echter onttrokken moeten worden aan het metaalevenwicht, dus hier aan het nikkelevenwicht, waardoor dit evenwicht wordt verstoord. Indien nikkel zich normaal gedroeg, zou deze verstoring weer onmiddellijk worden hersteld en het is gemakkelijk in te zien, op welke wijze dan die verstoring zou worden opgeheven.

Dit kan niet geschieden door de reactie:



$$Ni_L \rightarrow Ni_L^{\cdot\cdot} + 2\theta_L$$

want, daar de concentratie (Ni_L) zéér klein is, is dit een reactie, die per secunde slechts uiterst weinig Ni-ionen en electronen leveren kan. Wat er dus zou moeten gebeuren is dit: de electronen en nikkelionen uit het metaal zouden in oplossing moeten gaan en in het metaal zou de reactie:



$$Ni_S \rightarrow Ni_S^{\cdot\cdot} + 2\theta_S$$

moeten verloopen.

De potentiaalsprong tijdens de waterstofontwikkeling zou in dit geval uitsluitend bepaald worden door de momenteel heerschende Ni-ionen concentratie.

Het metaal nikkel gedraagt zich echter geheel anders.

Nikkel is, zooals reeds werd opgemerkt, buitengewoon traag, d. w. z het stelt zich langzaam in innerlijk evenwicht en daarbij komt nog, dat de waterstof, die voor een gering bedrag in het nikkel oplost de innerlijke evenwichtsinstelling sterk vertraagt.

Nu kunnen wij ons het verschijnsel zoo voorstellen, dat wanneer electronen, tengevolge van de reactie:



$$2H^{\cdot} + 2\theta \rightarrow H_2$$

aan de oplossing zijn onttrokken, en tengevolge daarvan ionen en electronen uit het metaal in oplossing zijn gegaan, de verstoring van het innerlijk evenwicht niet meer wordt opgeheven en de potentiaal-sprong Ni-electrolyt daardoor minder negatief geworden is.

Bij nikkel, dat zoo buitengewoon traag is onder invloed van den opgelosten negatieven katalysator, waterstof, ligt het vermoeden voor de hand, dat dit proces kan doorgaan, totdat de electronen-concentratie van het nikkelevenwicht in den electrolyt gelijk is geworden aan die van het waterstofevenwicht.

Het spreekt vanzelf dat hier ondersteld is, dat de electrolyt volkomen vrij is van zuurstof en dat genoemd resultaat te verwachten is, wanneer wij b.v. in het luchtledig of in een waterstofatmosfeer

werken. Wij zullen nu nagaan wat in dit geval de potentiaalsprong nikkel-electrolyt geworden is.

Daartoe gaan wij terug tot de afleiding van de electronenvergelijking voor den potentiaalsprong. De evenwichtsconditie voor het evenwicht tusschen de electronen in het metaal en in den koëxisteerenden electrolyt luidt:

$$(\mu_{\theta_S})_{\Delta=0} - FV_S = (\mu_{\theta_S})_{\Delta=0} - FV_L \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

waarin $(\mu_{\theta_S})_{\Delta=0}$ en $(\mu_{\theta_L})_{\Delta=0}$ aangeven, de moleculaire thermodynamische potentialen van de electronen in het metaal en in den koëxisteerenden electrolyt voor het geval de potentiaalsprong $= 0$ is, terwijl V_S en V_L de electrische potentialen van het metaal en van den electrolyt zijn, zoodat FV_S en FV_L de moleculaire electrische potentialen der electronen in deze twee phasen aangeven.

Uit deze vergelijking volgt nu, wanneer wij den index $\Delta = 0$ weglaten:

$$V_S - V_L = \Delta = \frac{\mu_{\theta_S} - \mu_{\theta_L}}{F} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Daar de bedoeling was, een vergelijking voor den potentiaalsprong af te leiden, waarin niet alleen de concentratie der electronen in den electrolyt, maar ook die in het metaal voorkomt, is de splitsing van de moleculaire thermodynamische potentiaal in een concentratie-vrijen term en een concentratie-lid nl.:

$$\mu = \mu' + RT \ln C \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

zoowel op het electron in den electrolyt als op het electron in het metaal toegepast. Men krijgt dan:

$$\Delta = \frac{\mu'_{\theta_S} - \mu'_{\theta_L} + RT \ln(\theta_S) - RT \ln(\theta_L)}{F} \quad . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Stelt men nu;

$$\mu'_{\theta_S} - \mu'_{\theta_L} = RT \ln K'_\theta \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

dan krijgt men:

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K'_\theta(\theta_S)}{(\theta_L)} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

de door Smits en Aten afgeleide electronen-vergelijking voor den potentiaalsprong.

Gaan wij nu weer terug tot de vergelijking (5), en tellen wij bij beide leden $RT \ln \theta_S$ op, dan krijgen wij:

$$\mu'_{\theta_S} + RT \ln(\theta_S) = RT \ln K'_\theta(\theta_S) + \mu'_{\theta L} \quad . \; . \; . \; . \quad (7)$$

of

$$RT \ln K'_{\theta_S}(\theta_S) = \mu_{\theta_S} - \mu'_{\theta_L} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

Voor den potentiaalsprong van 2 verschillende metalen krijgt men:

$$\Delta_1 = \frac{RT}{F} ln \frac{K'_{\theta_{S_1}} (\theta_{S_1})}{(\theta_{L_1})} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

en

$$\Delta_2 = \frac{RT}{F} ln \frac{K'_{\theta_{S_2}} (\theta_{S_2})}{(\theta_{L_2})} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Waaruit volgt, dat de electromotorische kracht van een keten bestaande uit deze twee metalen in de overeenkomstige zout-oplossingen gedompeld, zal zijn:

$$\Delta_1 - \Delta_2 = \frac{RT}{F} ln \frac{K'_{\theta_{S_1}} (\theta_{S_1})}{K'_{\theta_{S_2}} (\theta_{S_2})} - \frac{RT}{F} ln \frac{(\theta_{L_1})}{(\theta_{L_2})} . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Passen wij nu de zooeven gevonden betrekking (8) toe, dan krijgen wij:

$$\Delta_1 - \Delta_2 = \frac{\mu_{\theta_{S_1}} - \mu'_{\theta_{L_1}}}{F} - \frac{\mu_{\theta_{S_2}} - \mu'_{\theta_{L_2}}}{F} - \frac{RT}{F} ln \frac{(\theta_{L_1})}{(\theta_{L_2})} \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Nu is μ'_{θ_L} voor verschillende oplossingen met hetzelfde oplosmiddel gelijk, zoodat er komt:

$$\Delta_1 - \Delta_2 = \frac{\mu_{\theta_{S_1}} - \mu_{\theta_{S_2}}}{F} - \frac{RT}{F} ln \frac{(\theta_{L_1})}{(\theta_{L_2})} \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

De term:

$$\frac{\mu_{\theta_{S_1}} - \mu_{\theta_{S_2}}}{F}$$

stelt het volta-effect voor nl. het potentiaalverschil, dat optreedt, wanneer de twee metalen in *volkomen drogen* toestand met elkander in contact worden gebracht. Nu weten wij, dat dit potentiaalverschil zéér klein is, zoodat deze vergelijking (13) ons zegt dat, wanneer de electronen-concentraties (θ_{L_1}) en (θ_{L_2}) aan elkander gelijk geworden zijn $\Delta_1 - \Delta_2$ zéér klein of nul zal zijn, zoodat dan bij eerste benadering zal gelden:

$$\Delta_1 = \Delta_2 .$$

Deze uitkomst zegt ons dus, dat ten slotte de potentiaalsprong nikkel-electrolyt gelijk geworden zal zijn aan den potentiaalsprong waterstof-electrolyt. Het experiment was hiermede inderdaad volkomen in overeenstemming.

3. Een $NiSO_4$-oplossing, waarin door toevoeging van een weinig NaOH een lichte troebeling was teweeg gebracht, om de oplossing zoo weinig mogelijk zuur te doen zijn, werd gebracht in een vat met 5 tubi. Deze werden afgesloten door caoutchouc stoppen, waar

doorheen gebracht waren twee nikkelelectroden [zeer zuiver Ni-draad van „KAHLBAUM" 3 mm. dik, met lak in glazen buis bevestigd], een geplatineerde Platina electrode, die even voor de meting in de vloeistof kon worden gedompeld, een hevel, die met de calomelelectrode in verbinding stond en een toe- en afvoerbuis voor de waterstof. In de middelste tubus was een roerder met kwikafsluiting geplaatst om zoo noodig te kunnen roeren. Zeer zuivere waterstof, die verkregen werd door de waterstof uit een cylinder, of uit een electrolytisch waterstof-toestel (met nikkel-electroden) door een glazen buis met Pt-asbest te leiden, die in een oven tot ± 500° werd verhit, en vervolgens door twee geblazen waschflesschen, met een suspensie van $Fe(OH)_2$, te voeren, werd aanvankelijk door, en later over de $NiSO_4$ oplossing geleid, terwijl van tijd tot tijd de potentiaalsprongen van de verschillende electroden werden gemeten.

Het resultaat was:

Ni — 0.640 *V*	electrolyt 2,5 *n* $NiSO_4$; potentiaal
Pt — 0 640 *V*	t. o. v. 1 *n* calomel-electrode.

Daar de evenwichtspotentiaal van Ni, zooals volgt uit berekening van WILSMORE [1]), *en bepalingen van* SCHOCH [2]), *alsook uit later te vermelden, door ons gedane bepalingen, ligt bij* ± — 0,48 *V, t. o. v.* 1*n. calomelelectrode is de boven gevonden nikkel-potentiaal niet de evenwichts-potentiaal, maar de potentiaal van een oppervlakkig in de onedele richting, verstoorden toestand. We zien hier dat het nikkel denzelfden potentiaal heeft aangenomen als de* H_2*-electrode, hetgeen met de boven gegeven theoretische afleiding in overeenstemming is.*

Nemen wij oplossingen van $NiSO_4$ met toenemende H-ionen-concentratie, door telkens meer H_2SO_4 toe te voeren, dan zien we dat gelijkheid ook bij andere waarden van de H-ionen concentratie blijft bestaan:

Ni	*Pt*
— 0.640 *V*	— 0.640 *V*
— 0.517 „	— 0.517 „
— 0.350 „	— 0.348 „

Bij meting in een waterstof-atmosfeer is de gevonden Ni-potentiaal dus geheel afhankelijk van de H-ionen concentratie, en steeds gelijk aan den H_2*-potentiaal.*

Voordat wij verder gaan willen wij even vooruit grijpen en reeds

1) Z. phys. Chem. **35** [1900] 291.

2) Amer. Chem. J. **41** [1909] 208.

vermelden, dat volgens de hier gegeven theoretische beschouwingen de potentiaal van het unaire nikkel, dus van het nikkel in innerlijk evenwicht, alleen gemeten kan worden in een oplossing, waarin de electronen-concentratie van het waterstof-evenwicht kleiner is, dan die van het nikkel evenwicht. Wij zullen de H-ionen-concentratie door toevoeging van een base dus zoo klein mogelijk moeten maken. In dit geval zullen een weinig nikkel-ionen en electronen in oplossing gaan en het innerlijk evenwicht zal zich, daar zich geen waterstof op het metaal afscheidt, kunnen instellen. Bij de bepaling van den evenwichtspotentiaal mogen wij echter geen waterstof-atmosfeer hebben, want waterstof van een druk van 1 atmosfeer zou de electronen-concentratie van het waterstof-evenwicht te groot maken. Een zuurstof-atmosfeer mogen wij evenmin hebben, omdat bij aanwezigheid van zuurstof in de oplossing, het evenwicht:



$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,\theta \rightleftarrows 4\,OH'$$

bestaat, waarbij de electronen-concentratie véél kleiner is, dan zou overeenkomen met 't unaire nikkel-evenwicht. 't Gevolg is dan, dat electronen aan het nikkelevenwicht worden onttrokken en het nikkel ionen en electronen in oplossing zendt. Het nikkel wordt dus aangetast en de traagheid van het nikkel, tezamen met de negatief katalytische werking van de opgeloste zuurstof, hebben tot gevolg, dat deze verstoring niet opgeheven wordt en het nikkel oppervlakkig in zoodanig veredelden toestand verkeert, dat de bijbehoorende electronen-concentratie in overeenstemming is met de electronen-concentratie van het zuurstofevenwicht. De potentiaal van Ni t. o. v. een nikkelzout-oplossing, in contact met de lucht gemeten, ligt dan ook bij een veel minder negatieve waarde dan met de evenwichtspotentiaal zou overeenkomen.

Het is dus duidelijk, dat men om den unairen evenwichts-potentiaal van nikkel te vinden, zal moeten werken in een oplossing, waarin, bij $(Ni^{\cdot\cdot}) = 1$ *de H-ionen concentratie* $< 10^{-3}$ *is, en in een* H_2*- en* O_2*-vrije atmosfeer, of in vacuo.*

Doet men dit, dan vindt men inderdaad gemakkelijk den unairen evenwichtspotentiaal.

SCHOCH[1]) en in navolging van hem later SCHILDBACH[2]) zijn de eenigen, die, voor zoover wij weten, ook in vacuo hebben gewerkt, zonder van den storenden invloed van H_2 en O_2 de juiste verklaring te hebben gevonden.

Bij bepaling van den evenwichts-potentiaal in een in vacuo uitgekookte 1 N. $NiSO_4$-oplossing werd het volgende gevonden:

[1]) l.c.

[2]) Z.f. Electr. Chem. 22 [1910] 977.

Potentiaal	— 0.453 *V*	— 0.477 *V*	— 0.480 *V*	— 0.480 *V*
van het nikkel:	na 4 uur	na 47 uur	na 52 uur	na 70 uur

Hierop werd door dezelfde oplossing waterstof geleid, terwijl tevens de H_2-potentiaal gemeten werd. Na 48 uur werd gevonden:

$$Ni \quad -0.630\ V$$
$$Pt\,(H_2) - 0.640\ V$$

en had de nikkel-electrode dus weer den H_2-potentiaal aangenomen.

Dat bij deze meting de H-ionen concentratie kleiner dan 10^{-3} moet zijn volgt uit een analoge bepaling, met als electrolyt een in vacuo uitgekookte en met H_2SO_4 aangezuurde $NiSO_4$-oplossing.

De Ni-potentiaal was thans direct na uitkoken constant op —0,317 *V*.

Bij leiden van H_2 door dezelfde oplossing werd later gevonden voor den H_2-potentiaal — 0.315 *V*.

4. Gaan wij de verschillende bepalingen van den evenwichtspotentiaal van Ni na, dan valt daarover 't volgende op te merken:

Neumann [1]) vindt voor electrolytisch, en dus met H_2 beladen naar de onedele zijde verstoord, Ni — 0.538 V. Over de atmosfeer waarin de bepaling geschied is spreekt hij niet.

Pfanhauser [2]) en Siemens [3]), die op dezelfde wijze als Neumann werkten, vonden waarden, die betrekkelijk weinig van de juiste afwijken.

Muthman en Frauenberger [4]) vinden als meest negatieve waarde voor met H_2 beladen nikkel — 0.880 V, welke waarde zij voor den evenwichtspotentiaal hielden. De door Pfanhauser en Siemens gevonden waarden zijn waarschijnlijk daardoor te verklaren, dat twee tegengesteld werkende invloeden, de H_2 belading en de luchtatmosfeer, elkander compenseerden. Pfannhauser kon de door hem gevonden meest negatievé waarde — 0.466 V alleen verkrijgen als de electrode gemeten werd, in het vat waarin deze door electrolyse gevormd was. Transporteeren door de lucht leverde steeds minder negatieve waarden.

Küster [5]) vond als minimale waarde voor de afscheidingsspanning van nikkel — 0,800 V.

Schweitzer [6]) voert de meting uit in een H_2-atmosfeer, daar hij den invloed van O_2 wilde uitsluiten. Hij vindt — 0,616 V een waarde,

1) Z. phys. Chem. **14** [1894] 215.
2) Z. f. El. Chem. **7** [1901] 698.
3) Z f. Anorg. Chem. **41** [1904] 249.
4) Sitz.ber. Bayr. Akad. Wiss. **34** [1904] 201.
5) Z. f. El. Chem. **7** [1900] 257.
6) Z. f. El. Chem. **15** [1909] 602.

die zooals boven uiteen is gezet niet de evenwichtspotentiaal is, maar een waarde, die door de H-ionen-concentratie in de gebruikte electrolyt is bepaald.

SCHOCH [1]) vond op de reeds boven beschreven methode, als ook bij meting in een N_2-atmosfeer — 0,48 V.

SCHILDBACH [2]), werkende volgens de methode SCHOCH, vindt eveneens een waarde welke met die van SCHOCH goed overeenkomt.

Het was van belang om na te gaan of in een opl. van $NiCl_2$ dezelfde invloeden van H_2 en O_2 zich zouden voordoen. Daar de Cl-ionen een zoo sterk katalytischen invloed op de innerlijke evenwichtsinstelling van ijzer uitoefenen, was 't mogelijk, dat ook hier die invloed bemerkbaar was en sterker zou blijken, dan de verstorende invloed van O_2 en H_2. Dit is echter niet het geval gebleken.

In een 2.5 n. $NiCl_2$ onder H_2-atmosfeer werd gevonden

Ni I — 0.604 *V*, *Ni II* — 0.600 *V*, H_2 — 0.607 *V*

na toevoeging van HCl.

Ni I — 0.379 *V*, *Ni II* — 0.372 *V*, H_2 — 0.376 *V*

't Gedrag van nikkel in $NiCl_2$ is dus geheel analoog aan dat in $NiSO_4$.

SAMENVATTING:

De onderzoekingen over het electromotorisch gedrag van eenige metalen, in de laatste jaren in het Amsterdamsch laboratorium verricht, wijzen erop, dat een der meest karakteristieke eigenschappen van een metaal is de snelheid, waarmede het zich bij een bepaalde temperatuur en druk in evenwicht stelt. Bij gewone temperatuur en druk is deze snelheid bij een metaal in *drogen* toestand over het algemeen uiterst klein. In contact met een electrolyt is dit echter geheel anders, maar dan doen zich tevens complicaties voor, doordat dan katalytische werkingen optreden, zoowel positieve als negatieve, waardoor een vergelijking van het gedrag van verschillende metalen wordt bemoeilijkt. Het komt n.l. voor, dat hetzelfde metaal in de eene electrolyt zich snel in evenwicht stelt en in de andere langzaam; zoo stelt ijzer zich bijv. met groote snelheid in innerlijk evenwicht, wanneer het gedompeld is in een oplossing van $FeCl_2$, terwijl dit veel langzamer gebeurt in een oplossing van $FeSO_4$.

Er zijn echter metalen, die ook in contact met een electrolyt zich langzaam in innerlijk evenwicht stellen, en tot deze metalen behoort het in deze mededeeling besproken metaal *nikkel*.

---

[1]) l. c.

[2]) Z. f. El. Chem. 22 [1910] 977.

Nu is in den laatsten tijd gebleken, dat niet alleen zuurstof, maar ook waterstof een negatieve katalysator voor de instelling van het innerlijk evenwicht kan zijn en het merkwaardige in het gedrag van nikkel is nu, dat de invloed van deze negatieve katalysatoren buitengewoon groot is.

Dit brengt iets zéér merkwaardigs met zich mede nl. dit, dat wanneer men waterstof van bijv. 1 atm. leidt door een $NiSO_4$-oplossing, waarin een Ni-electrode staat, het metaal door neerslaan van electronen + nikkel-ionen resp. door in oplossing gaan van deze bestanddeelen, zoover in onedele, resp. edele richting wordt verstoord, totdat de electronen-concentratie van het metaal-evenwicht in de vloeistof gelijk is geworden aan die van het waterstof-evenwicht in den electrolyt.

Men kan aantoonen dat in dit geval de potentiaalsprong van het nikkel t.o.v. den electrolyt, op het Volta-effect na, gelijk moet worden aan den potentiaalsprong van de waterstof electrode.

Experimenteel werd gevonden, dat onder de hier aangegeven omstandigheden, practisch gelijkheid van beide potentiaalsprongen optreedt.

De theoretische beschouwingen deden verder verwachten, dat de unaire evenwichtspotentiaal bij nikkel alleen te verwachten was bij het experiment in een O_2- en H_2-vrije atmosfeer, of in het luchtledig en bij gebruikmaking van een Ni-zout-oplossing waarin, bij een Ni-ionen concentratie van 1, de H-ionen concentratie kleiner is dan 10^{-3}.

Proeven in deze richting genomen gaven tot resultaat —0.480 V. t.o.v. de 1n. calomel-electrode, een waarde die geheel overeenkomt met de berekende waarde van WILSMORE, en ook met de door SCHOCH gevonden waarde, bij een proef in het luchtledig.

Bij de vele potentiaalmetingen van het metaal nikkel, die aan de lucht of in een waterstof-atmosfeer werden uitgevoerd, heeft men dus niet den evenwichtspotentiaal van het unaire nikkel, maar den potentiaal van een in edele of in onedele richting verstoorden toestand van dit metaal gemeten.

Amsterdam, 29 Juni 1917.

Lab. voor Anorg. en Algem. Chemie der Universiteit.

Scheikunde. — De Heer HOOGEWERFF biedt, namens de Heeren A. SMITS en J. GILLIS, een mededeeling aan: „*Over Melksuiker*". I.

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

1. *Inleiding.*

Toen SCHMOEGER[1]) en ERDMANN[2]) in 1880 hun onderzoek omtrent melksuiker begonnen, kende men reeds, behalve het hydraat, een anhydride, dat verkregen werd door het hydraat in een droogstoof op 125° te verhitten. Later werd dit anhydride, ter onderscheiding van een andere anhydrische modificatie, de α-vorm genoemd. Deze andere anhydrische modificatie, de β-vorm, werd door SCHMOEGER en ERDMANN verkregen door indamping van een verzadigde oplossing van melksuiker bij de kooktemperatuur (± 108°).

Dat dit een andere anhydrische modificatie was dan de α-vorm volgde hieruit, dat, terwijl de α-modificatie zéér hygroscopisch is, in water gebracht een duidelijke *warmte-ontwikkeling* geeft en een oplossing levert, waarvan het optisch rotatie-vermogen met den tijd *afneemt*, de β-modificatie daarentegen niet hygroscopisch is, onder *warmte-absorptie* oplost, en een oplossing geeft, waarvan de rotatie met den tijd *toeneemt*.

HUDSON[3]) was de eerste, die in 1903 het probleem, dat de melksuiker bood, van uit een physisch-chemisch standpunt beschouwde. Hij toonde aan, dat welken vorm van de melksuiker men ook in water oplost, de eindtoestand steeds dezelfde is en een evenwicht vertegenwoordigt.

HUDSON toonde verder aan, dat de mutarotatie verloopt als een mono-moleculaire reactie; hij bepaalde eenerzijds $k_1 + k_2$, anderzijds k_2 en vond zoo indirect k_1; op deze wijze kreeg hij voor de evenwichtskonstante $K' = \frac{k_1}{k_2} = 1{,}6$ bij 10°,2.

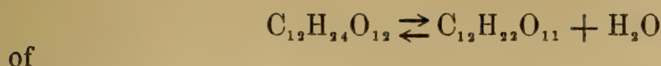
HUDSON ging uit van de veronderstelling, dat het hydraat een hooge rotatie bezat en het β-anhydride een lage, en hij meende dus, dat het genoemde evenwicht moest worden voorgesteld door de vergelijking:

---

1) Berichte **13** 1915 (1880).

2) Berichte **13** 2180.

3) Zeitschr. phys. Chem. **44** 487 (1903).



$$C_{12}H_{24}O_{12} \rightleftarrows C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

of

$$K = \frac{(\text{Anhydride})(\text{Water})}{(\text{Hydraat})}$$

of

$$K' = \frac{(\text{Anhydride})}{(\text{Hydraat})}$$

Door de langzame innerlijke evenwichtsinstelling in oplossing, vertoont melksuikerhydraat het merkwaardige verschijnsel, dat de begin-oplosbaarheid veel kleiner is dan de eind-oplosbaarheid.

Daar, wanneer de totaal-concentratie niet te groot is, er zeker aangenomen mag worden, dat de concentratie van het hydraat in de oplossing in evenwicht met het vaste hydraat, steeds dezelfde blijft, zal ook uit de bepaling van begin- en eindoplosbaarheden de evenwichtsconstante volgen, want dan is

$$\frac{\text{eindoplosbaarheid} - \text{beginoplosbaarheid}}{\text{beginoplosbaarheid}} = \frac{(\text{Anhydride})}{(\text{Hydraat})} = K'.$$

Op deze wijze werd gevonden $K' = 1{,}44$ bij 15° [1]), dus een waarde, die aanmerkelijk kleiner is dan die, gevonden uit de reactiesnelheden, waaruit dus volgt, dat de totaalconcentratie voor deze bepaling van K' reeds te groot was.

Uit begin- en eind-rotatie van hydraat en β-anhydride kan ook nog de constante K' worden bepaald.

Hudson vond als beginrotatie voor het hydraat $[\alpha]^D_{20} = 86°{,}0$ en voor het β-anhydride $[\alpha]^D_{20} = 35°{,}4$. Anderzijds was reeds voor de eindrotatie door Schmoeger de waarde 55°,3 vastgesteld.

Hieruit volgt nu bij 20° [2])

$$K' = \frac{86{,}0 - 55\ 3}{55.3 - 35.4} = 1.54$$

een waarde die tusschen de twee andere komt te liggen.

Tengevolge van de langzame innerlijke evenwichtsinstelling in de oplossing was het mogelijk de begin-oploswarmten van de verschillende modificaties te bepalen, en evenzoo de warmten van de transformatie van het hydraat en van het α-andydride in het β-anhydride in opgelosten toestand.

Dit gelukte Hudson en F. C. Brown [3]) volgens een methode van H. T. Brown en Pickering [4]).

---

[1]) J. Amer. Chem. Soc. 26 1074 (1904).
[2]) J. Amer. Chem. Soc. **30** 1781 (1908].
[3]) J. Amer. Chem. Soc. **30** 960 (1908).
[4]) Chem. Soc. **71**, 782 (1897).

De volgende resultaten hebben betrekking op 1 gram anhydrische melksuiker en op de temperatuur van 20°.

α_{aq} (vast) $\rightarrow \alpha_{aq}$ (opgelost) — 12,6 cal. (begin oploswarmte). . (1)

β („) $\rightarrow \beta$ („) — 2,3 „ „ . . (2)

α („) $\rightarrow \alpha_{aq}$ („) + 7,3 „ (hydratatiewarmte + beginoploswarmte α_{aq}). (3)

α_{aq} (opgelost) $\rightarrow \beta$ („) + 1,05 cal. (transformatiewarmte in oplossing [1]). . (4)

Uit deze gegevens kan men het volgende berekenen:

uit (1), (2), (4): α_{aq} (vast) $\rightarrow \beta$ (vast) + H_2O — 9,25 cal. . . . (5)

uit (1), (3): α (vast) + $H_2O \rightarrow \alpha_{aq}$ (vast) + 19,9 cal. . . . . (6)

uit (5), (6): α (vast) $\rightarrow \beta$ (vast) + 10,75 cal. . . . . (7)

Bij deze bepalingen vond Hudson ook, dat het verschil tusschen begin- en eindoploswarmte, zoowel uitgaande van α-anhydride als van hydraat, precies dezelfde waarde had, waaruit dus volgt, dat α-anhydride in contact met water *oogenblikkelijk hydrateert* en dat daarop weer de volgende langzame omzetting verloopt:



Hydraat $\rightarrow \beta$-Anhydride + H_2O.

Tot dezelfde conclusie komt men ook als men bedenkt dat α-anhydride en hydraat beide dezelfde beginrotatie vertoonen.

Hudson heeft ook de temperatuur bepaald waar de transformatie van hydraat in β-anhydride plaats grijpt d.w.z. hij bepaalde de temperatuur, waarbij de coexistentie $S_H + S_\beta + L$ optreedt.

Uit de eindoplosbaarheid van het hydraat tusschen 0° en 89° en uit twee eindoplosbaarheden (0° en 100°) van het β-anhydride volgde als transformatietemperatuur **92°**. [2])

Verder bepaalde hij dit punt uit de snijding van de drie-phasenlijnen van $S_H + L + G$ en $S_H + S_\beta + G$ en daarbij werd de temperatuur van het quadrupelpunt $S_H + S_\beta + L + G$ gevonden bij **94°**.

Pogingen om het transformatiepunt thermisch of dilatometrisch te bepalen bleven door de uiterst kleine omzettingssnelheid zonder resultaat.

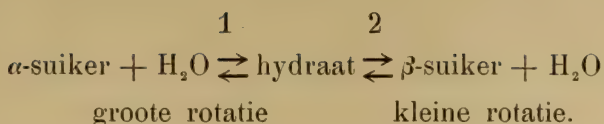
Op grond van deze gegevens stelde Hudson in 1910 een algemeene theorie der mutarotatie [3]) op, die voor alle suikers schematisch als volgt kan worden aangegeven:

---

[1]) Hierbij is rekening gehouden met de ligging van het evenwicht bij 20°.

[2]) J. Amer. Chem. Soc. **30** 1775 (1908).

[3]) J. Amer. Chem. Soc. **32** 889 (1910).



Het evenwicht 1 stelt zich met groote snelheid in, terwijl het evenwicht 2 dit langzaam doet, zoodat in het tweede evenwichtsproces de mutarotatie gelegen is.

2. *Experimenteel gedeelte.*

a. Onderzoek omtrent de stabiliteit der optredende vaste phasen; bepaling van het transformatie punt Hydraat—β-anhydride + oplossing.

Zoo was de stand van zaken, toen wij ons onderzoek van de melksuiker begonnen, welk onderzoek groote bekoring had, omdat hier een zéér langzame innerlijke evenwichtsinstelling optrad, waardoor de mogelijkheid bestond een en ander omtrent het verband tusschen het pseudostelsel en het innerlijke evenwichtsstelsel te weten te komen.

In de eerste plaats diende nagegaan te worden hoe het stond met de stabiliteit van de vaste phasen, hydraat, β-anhydride en α-anhydride in het stelsel water-melksuiker. Uit de bereidingswijze en het onderzoek van HUDSON blijkt duidelijk, dat het hydraat beneden 93° stabiel is; en het β-anhydride zoowel als het α-anhydride gaf dan ook beneden 93° in contact met water steeds het hydraat.

Verder blijkt ook alweer, zoowel uit de bereidingswijze als uit het onderzoek van HUDSON, dat boven 93°, β- anhydride de stabiele vaste phase is; het hydraat gaf dan ook boven deze temperatuur in contact met de verzadigde oplossing het β-anhydride, en het α-anhydride gaf onder deze omstandigheden steeds de β-modificatie.

Hieruit volgde dus, dat de α-vorm niet alleen beneden 93° *maar ook daarboven metastabiel is.*

De vraag was nu of er bij hoogere temperaturen een overgangspunt bestaat tusschen de α- en β-modificatie. Daartoe werd eerst de eindoplosbaarheid nagegaan van 93° tot 200°, zoowel uitgaande van de β- als van de α-modificatie.

Het resultaat was dat de α-vorm zich steeds zichtbaar omzette in den β-vorm en dat de gevonden punten dan ook zonder onderscheid lagen op de oplosbaarheidslijn van de β-modificatie.

Deze bepalingen konden nu in aansluiting worden gebracht met de resultaten van HUDSON, omtrent het hydraat, zooals de T,x-figuren 1 en 2 aangeven.

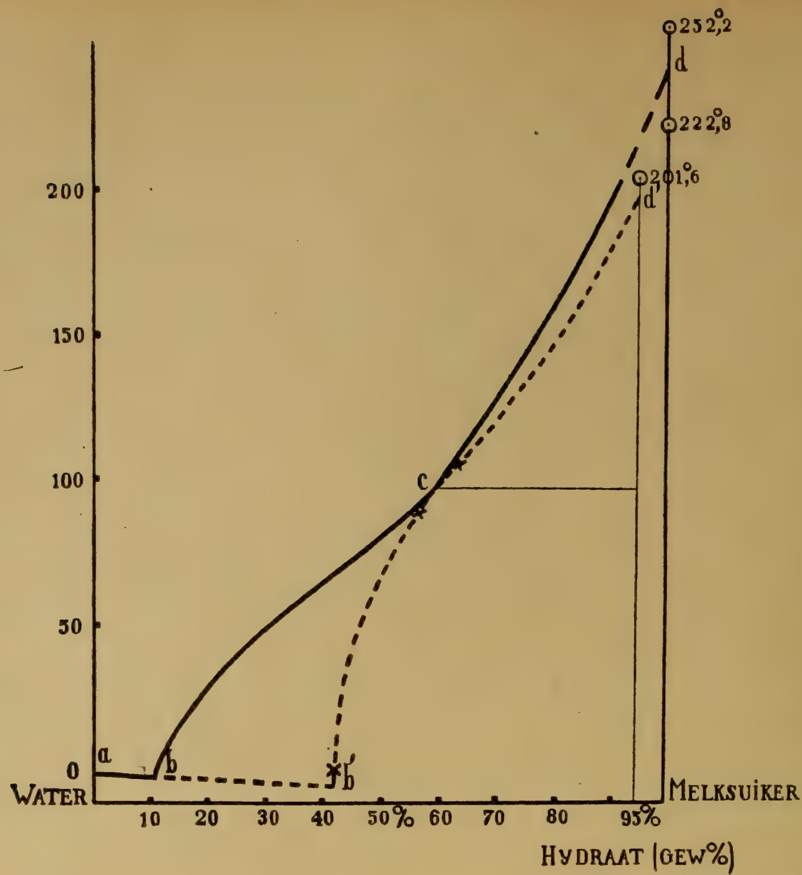

252,2°
d
222,8°
201,6°
d'
200
150
100
50
0
c
a
b
b'
WATER
MELKSUIKER
10 20 30 40 50% 60 70 80 95%
HYDRAAT (GEW%)

Fig. 1.

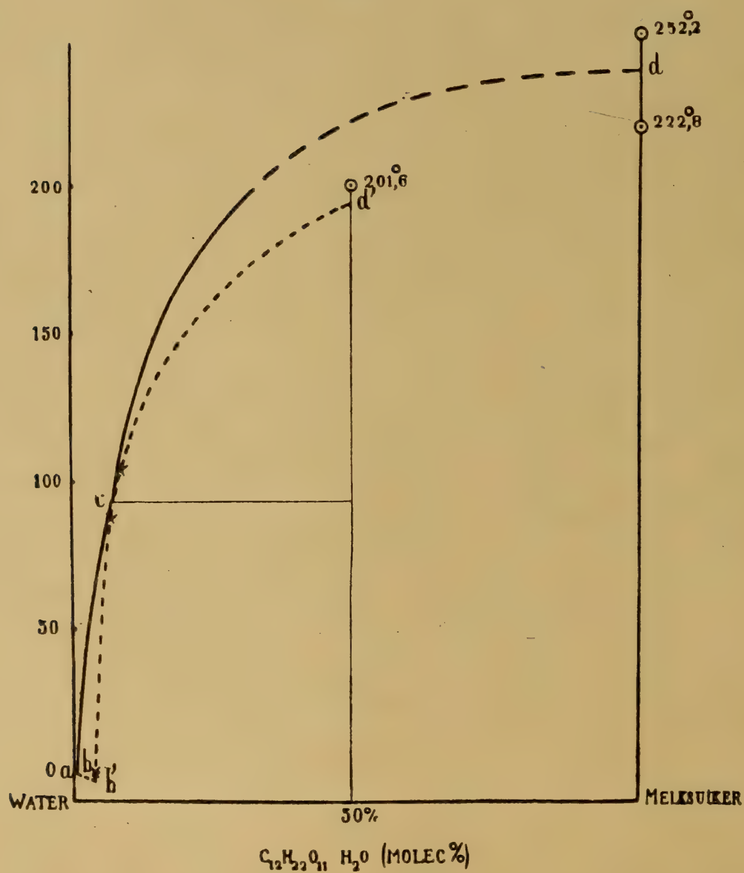

252,2°
d
222,8°
201,6°
d'
200
150
100
50
0
c
a
b
b'
WATER
MELKSUIKER
50%
$C_{12}H_{22}O_{11}$ H_2O (MOLEC %)

Fig. 2.

Uit de graphische voorstelling in fig. 3, waarin *log x* als functie van $\frac{1}{T}10^3$ is voorgesteld, volgt voor de temperatuur van het driephasen evenwicht, hydraat + β-anhydride + oplossing, de temperatuur 93°,5.

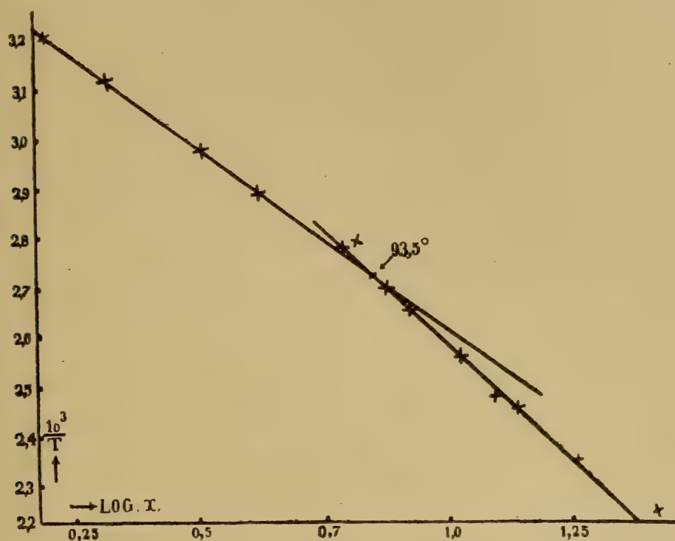


Fig. 3.

Beneden 200° bleek de α-modificatie dus metastabiel te zijn, en het was nu de vraag hoe het bij de hoogere temperaturen staat. De oplosbaarheidslijnen waren naar hoogere temperaturen niet te vervolgen, omdat gedurende den tijd, noodig voor een bepaling, de melksuiker ontleedt.

Het eenige wat dan ook kans op slagen bood was de bepaling van het smeltpunt in uiterst dunne capillairen, volgens de methode van Soch.

Dit onderzoek gaf een volkomen overtuigend resultaat, want de α-modificatie smolt in 2 secunden in een bad van **222°,8**, terwijl de β-modificatie in denzelfden tijd smolt in een bad van **252°,2**. De β-modificatie smolt dus 29.4° hooger dan de α-vorm, hetgeen ons zegt, dat de α-modificatie tot haar smeltpunt metastabiel is.

Bij deze gelegenheid is ook het smeltpunt van het hydraat volgens de methode van Soch bepaald, waarvoor gevonden werd **201°,6**, Het mag wel als een bewijs voor een zéér kleine transformatiesnelheid in de vaste stof gelden, wanneer, zooals hier, het smeltpunt van een hydraat is te realiseeren meer dan **100°** boven het reeds besproken deshydratiepunt.

b. Het hydraat is een hydraat van de α-modificatie.

Met dit alles was het probleem door de melksuiker geboden nog lang niet opgelost, want er deed zich bij het hydraat nog een andere hoogst merkwaardige bijzonderheid voor, die, voor zoover ons bekend is, nog nooit bij een ander hydraat is geconstateerd, ofschoon het waarschijnlijk is dat zij meer zal voorkomen.

Het bleek ons n.l. dat het hydraat in drogen toestand op **125°** verhit steeds de α-modificatie geeft, terwijl bij aanwezigheid van de verzadigde oplossing het hydraat bij dezelfde temperatuur steeds in de β-modificatie overgaat.

Om dit interessante verschijnsel nader te bestudeeren werd het hydraat bij temperaturen tusschen **65°** en **200°**, in het luchtledig, in verbinding gebracht met een vat met sterk zwavelzuur van gewone temperatuur. Bij al deze proeven bleek dat het hydraat *uitsluitend* overging in het α-anhydride en dit gebeurde zoowel beneden als boven **93,5°**.

Dit resultaat stelt ons nu in staat, zooals wij direct zullen zien, het melksuikerprobleem van uit een ander standpunt te bekijken, waarbij alle tot heden in het systeem water-melksuiker waargenomen verschijnselen op eenvoudige wijze kunnen worden verklaard.

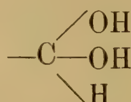
Hudson nam reeds aan de transformatie



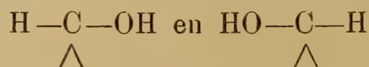
$$\text{hydraat} \rightleftarrows \beta + H_2O.$$

Hierin ligt natuurlijk de verwachting uitgesproken, dat het hydraat een hydraat is van de β-modificatie.

Nu neemt Hudson verder aan, dat het water in het hydraat gebonden is op deze wijze



waaruit zou volgen dat het hydraat met hetzelfde recht een hydraat van de α-modificatie als een hydraat van de β-modificatie zou kunnen worden genoemd, omdat het stereochemische verschil in het eindkoolstofatoom, dat hij bij de α- en β-modificaties aannam [1]) n.l.



in de structuur-formule voor het hydraat volkomen verdwenen is.

Wanneer dit zoo was, zou het hydraat noch α- noch β-hydraat zijn, en dan zou het ook absoluut niet zijn in te zien, waarom het droge hydraat steeds α-anhydride geeft, ook boven 93°, terwijl het vochtige hydraat boven **93°** overgaat in β-anhydride.

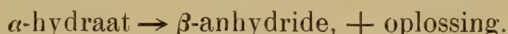
---

[1]) J. Amer. Chem. Soc. **31** 66 (1909).

Deze onderstelling moeten wij dan ook zeker verwerpen; het hydraat moet zijn een hydraat van α- of van β-anhydride en nu wijzen de door ons genomen experimenten, waarbij gevonden werd dat het hydraat in drogen toestand bij alle onderzochte temperaturen het α-anhydride geeft, er op, *dat het melksuikerhydraat hét hydraat van de α-modificatie is.*

c. Het hydraat vertoont een overgangs-deshydratatiepunt.

Deze conclusie brengt het probleem in een ander licht: het transformatiepunt van 93°,5 is geen gewoon transformatiepunt, want in dit punt verloopt de omzetting



α-hydraat → β-anhydride, + oplossing.

Had men hier te doen met een gewoon transformatiepunt, dan zou de omzetting deze zijn;



α-hydraat → α-anhydride + oplossing.

Bij melksuiker gaat de deshydratatie echter gepaard met een overgang van de α-modificatie in den β-vorm, zoodat hier zich een verschijnsel voordoet, dat, voor zoover ons bekend is, nog nooit werd waargenomen. Om dit bijzondere gedrag ook in de benaming van tranformatiepunt te leggen zullen wij dit punt in 't vervolg noemen het *overgangs-deshydratatie-punt* resp. *overgangs-hydratatiepunt.*

d. Het stelsel water-melksuiker moet pseudo-ternair worden opgevat. Afleiding der isothermen-figuur.

Dit merkwaardige resultaat moet in onze voorstellingswijze van het hier beschouwde systeem tot uiting worden gebracht.

Daar het optreden van genoemd *overgangs-deshydratatiepunt* er ten duidelijkste op wijst, dat wij het stelsel water-melksuiker pseudoternair moeten opvatten, zijn wij begonnen met gegevens te verzamelen voor de voorstelling der oplosbaarheids-isóthermen van het stelsel H_2O + α-melksuiker + β-melksuiker bij een temperatuur beneden 93°,5.

In fig. 4 geven de punten a en b aan de begin-oplosbaarheid van het hydraat a_{aq} en van het β-anhydride bepaald door Hudson [1]) bij de temperatuur van 0°. Het driephasen-evenwicht $a_{aq} + \beta + L$ was niet bepaald en werd door ons vastgesteld door van deze drie phasen uit te gaan en na 1 uur intensief te hebben geroerd de vloeistof door een filter af te spuiten. Van deze vloeistof werd door afdamping en weging de totaal-concentratie bepaald, d. w. z. de totale hoeveelheid melksuiker. Op deze wijze vindt men dus op welke

---

[1]) J. Amer. Chem. Soc. **30** 1767 (1908).

lijn, evenwijdig aan de lijn $\alpha\beta$ getrokken, het punt D ligt. Om nu de plaats van het punt D op deze lijn te kunnen aangeven, werd

Fig. 4.

een tweede hoeveelheid geperst door een filter en daarna door een omgebogen buis die van een koeler was voorzien, waardoor water

stroomde van dezelfde temperatuur als die van het bad. Direct na het verlaten van deze buis werd de oplossing in ijs opgevangen, om het evenwicht in de homogene vloeistof te fixeeren. Door bepaling der begin en eindrotatie werd dan de verhouding $\frac{\beta}{\alpha}$ gevonden [1]).

Bij de bepaling van de eind-rotatie werd gebruik gemaakt van den positief katalytischen invloed van een druppeltje van een ammoniakoplossing.

Het is duidelijk, dat bij het aangeven van de verhouding $\frac{\beta}{\alpha}$ niet wordt gezegd dat de moleculen van de twee modificaties α en β ook werkelijk geheel in ongehydrateerden toestand in de oplossing voorkomen; er wordt alleen mede aangegeven hoe groot de verhouding tusschen de concentratie van α en β is, geheel in 't midden gelaten voor welk deel deze moleculen gehydrateerd zijn.

Zoo werd dus ook het punt D vastgelegd, dat het snijpunt is van de isothermen van de α_{aq} en van de β-modificatie.

Door Hudson was reeds nagegaan of de ligging van het evenwicht tusschen α en β in oplossingen van verschillende totaalconcentratie met de concentratie verschuift. Het resultaat was, dat het evenwicht $\alpha \rightleftarrows \beta$ zich bij verdunning van de oplossing niet verandert, zooals trouwens bij verdunde oplossingen te verwachten was, daar men hier met isomeren te doen heeft. Deze evenwichten kunnen wij dus in onzen driehoek aangeven door een rechte lijn uitgaande van het punt H_2O.

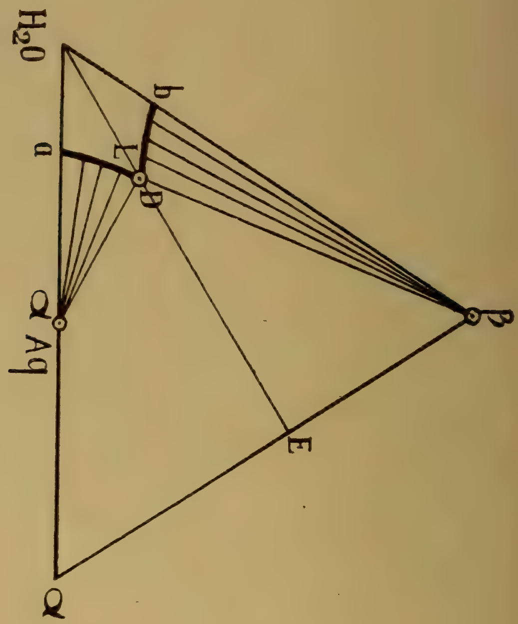
Daar gebleken was dat α_{aq} beneden 93°,5 de stabiele vaste phase in het stelsel water-melksuiker is, was het zeker dat de genoemde lijn voor het homogene evenwicht de isothermen van α_{aq} zou moeten snijden.

Dit snijpunt is nu bepaald door α_{aq} met water 2 à 3 dagen bij 0° met de waterige oplossing te schudden. Bij analyse van deze oplossing op dezelfde wijze als dit met de vloeistof D was gebeurd, werd het punt L gevonden liggende op de isotherm van α_{aq}. De phasen α_{aq} en L en de homogene evenwichtslijn H_2O—E geven

[1]) De verhouding tusschen beginrotatie r_0 en eindrotatie r_∞ werd bij 0° voor hydraat en β anhydrid-mengsels van verschillende samenstelling bepaald. De graphische voorstelling hiervan gaf een rechte lijn die ons in staat stelde niet alleen om uit $\frac{r_0}{r_\infty}$ de verhouding $\frac{\beta}{\alpha}$ te bepalen, maar ook om de evenwichts-constante K' nauwkeurig bij 0 vast te stellen, daar $K' = \frac{\beta}{\alpha}$ is, wanneer $\frac{r_0}{r_\infty} = 1$.

Gevonden werd $K' = 1{,}65$.

dus bij de bestaande temperatuur het binaire evenwichtsstelsel water-melksuiker aan.



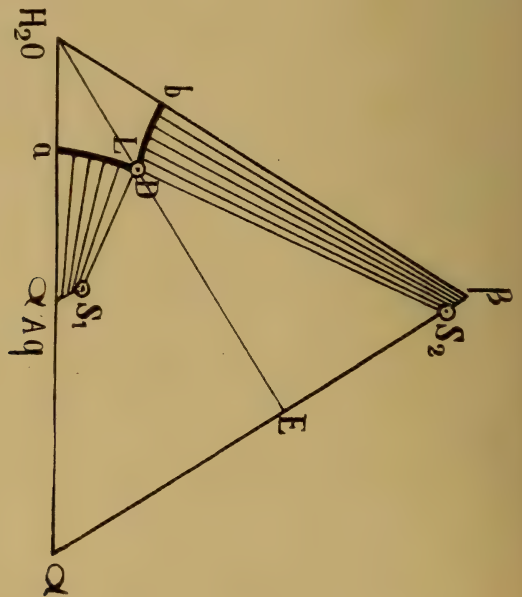
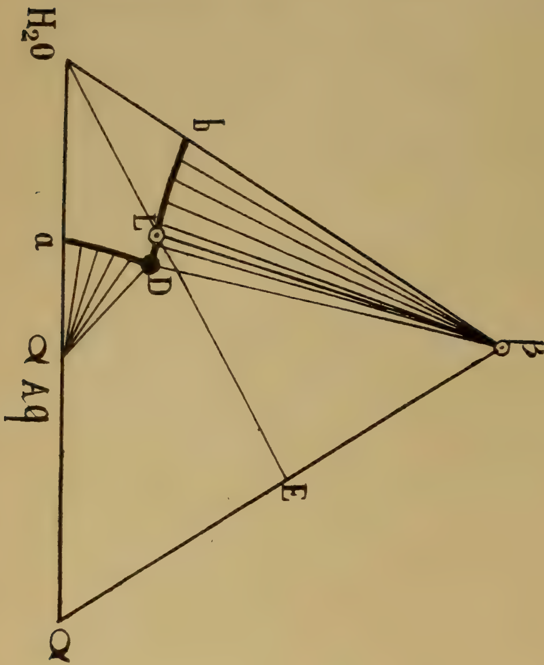


Fig. 5



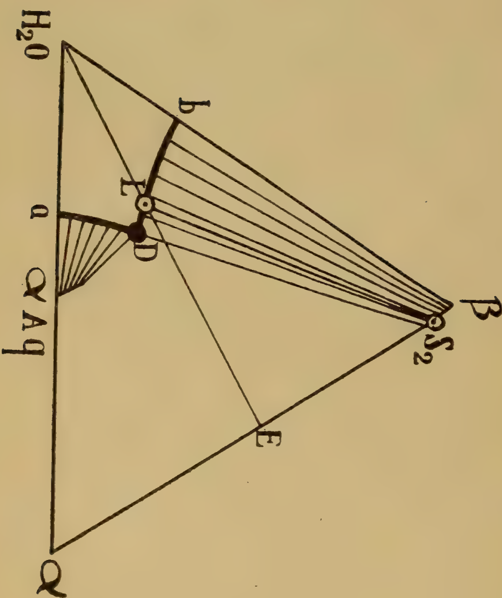


Fig. 6.

Nu is het duidelijk, dat de waarnemingen er op moeten wijzen, dat bij 93°,5 de evenwichtslijn H_2O—E door het driephasen punt D moet loopen zooals Fig. 5 aangeeft, zoodat dan in het binaire evenwichtsstelsel $\alpha_{aq} + \beta \pm L$ met elkaar kunnen koexisteeren.

Boven deze temperatuur moet de evenwichtslijn H_2O—E de isotherm voor β-anhydride snijden, hetgeen aangegeven is in fig. 6.

a. Experimenteele bevestiging van de juistheid der pseudoternaire opvattingen.

Om aan te toonen dat dit inderdaad het geval is, werd nagegaan hoe de ligging van de punten D en L bij temperatuursverhooging verandert. De verschuiving van L met de temperatuur kon gemakkelijk worden nagegaan en wij beschikken dan ook over verschillende waarnemingen die, zooals de figuren 7 en 8 laten zien, toonen dat het evenwicht $\alpha \rightleftarrows \beta$ bij temperatuurs-verhooging een weinig naar den α-kant verschuift.

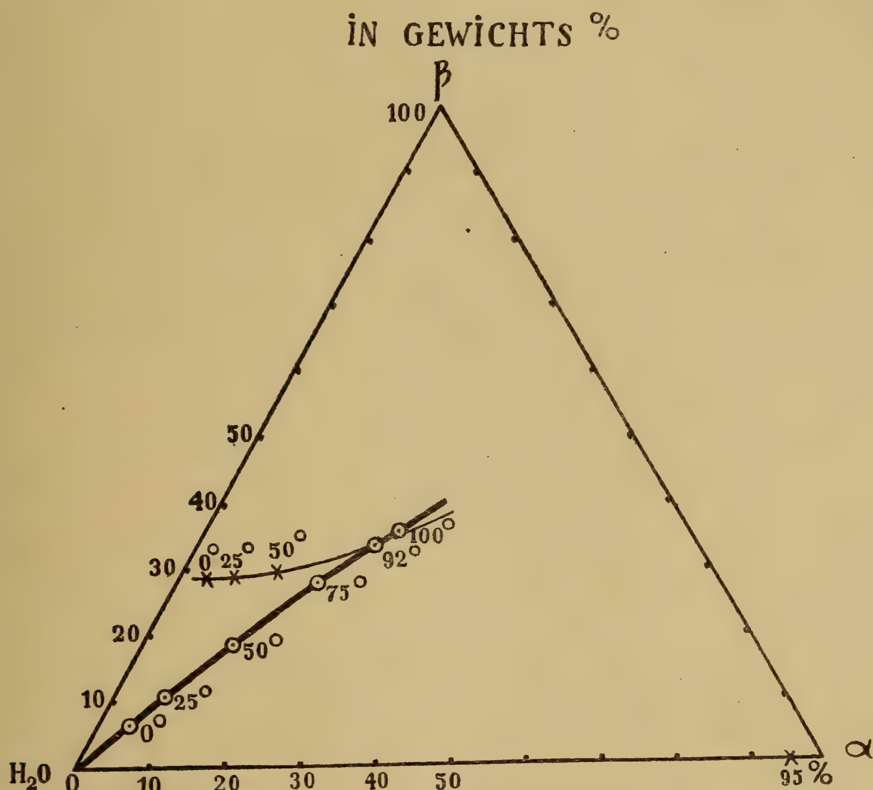


Fig. 7.

Hieruit volgt reeds, dat ook het punt D naar den α-kant zal moeten verschuiven en wel veel sterker.

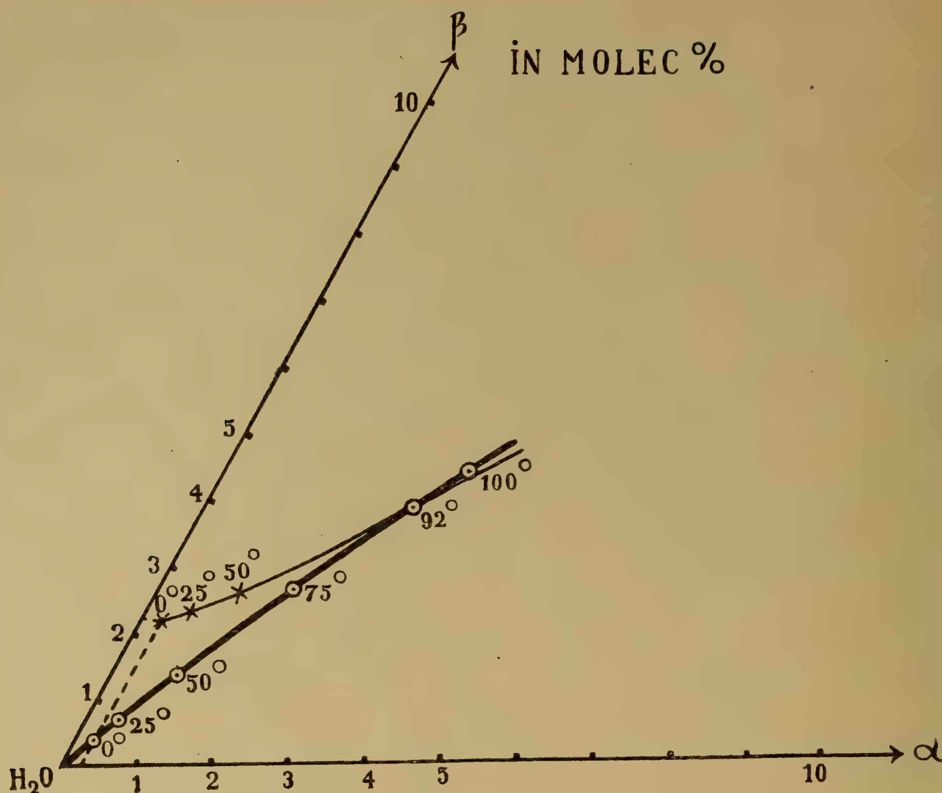


Fig. 8.

De bepaling van de verschuiving van het punt D met de temperatuur levert bij temperaturen beneden **50°** geen bezwaren op, daar de transformatiesnelheid van β-anhydrid in α_{aq} langzaam plaats vindt, zoodat men er voor zorgen kan, door b.v. voortdurend β-anhydride toe te voegen, dat steeds naast α_{aq}, β-anhydride aanwezig is.

Bij hoogere temperaturen neemt echter deze transformatiesnelheid sterk toe en dat maakt, dat 50° de hoogste temperatuur was waarbij nog een betrouwbare waarneming was te doen.

Zooals echter uit de figuren 7 en 8 blijkt, verschuiven de punten D juist zooals was voorspeld, en wijst de lijn door de punten D getrokken met volkomen zekerheid op een snijding bij ± 93°, zoodat hiermede toch een volkomen bevestiging van de gemaakte onderstelling verkregen is.

Wij zijn dus gerechtigd te zeggen, dat boven 93°,5 de isothermenfiguur met het daarin liggende binaire evenwichtsstelsel zal zijn zooals in fig. 6 is aangegeven. (*Wordt vervolgd.*)

Amsterdam, Juli 1917. *Laboratorium voor Algem. en Anorg. Chem. der Universiteit.*

Aardmagnetisme. — De Heer VAN DER STOK biedt eene mededeeling aan van Mej. ANNIE VAN VLEUTEN: „*Over de vraag, of het inwendig magnetisch veld, waaraan de dagelijksche variatie in het aardmagnetisme voor een gedeelte toegeschreven wordt, op geïnduceerde stroomen berust*”).

(Mede aangeboden door den Heer JULIUS).

1. In 1889 is door SCHUSTER [1]) het denkbeeld uitgesproken, dat de dagelijksche magnetische variatie verklaard kan worden door een systeem van electrische stroomen *om* de aarde, en daardoor opgewekte inductiestroomen *in* de aarde.

De uitkomsten van zijn analyse der horizontale en verticale krachten vond hij met deze onderstelling in overeenstemming, mits daarbij aangenomen wordt, dat het geleidingsvermogen van de aarde met de diepte toeneemt.

2. FRITSCHE [2]) heeft in 1902 op andere grondslagen den potentiaal van het dagelijksch variatieveld in een reeks van bolfuncties ontwikkeld en in 1912 is door STEINER [3]) onderzocht of in deze getallen een bevestiging van SCHUSTER's denkbeeld gevonden kan worden. Het bleek, dat de beide deelen van den potentiaal die aan het uit- en inwendig veld beantwoorden, zich ten opzichte van elkaar niet zóó gedroegen, als de theorie dat eischt.

Door nog de magnetische permeabiliteit in rekening te brengen kon hij voor enkele termen een redelijke overeenkomst verkrijgen, maar in het algemeen werd door de cijfers bovengenoemde onderstelling *niet* bevestigd.

3. In 1913 publiceerde FRITSCHE [4]) nieuwe waarden voor de potentiaalcoëfficienten van de dagelijksche variatie, waarbij hij gebruik gemaakt had van dezelfde gegevens als in 1902, met uitzondering van die der poolstations, welke minder betrouwbaar schenen.

Wanneer men met deze getallen het onderzoek op de wijze van

[1]) The Diurnal Variation of Terr. Magn. Phil. Trans. Vol. 180 (1889) A.

[2]) Die Tägliche Periode der Erdmagnetischen Elemente. St. Petersburg 1902.

[3]) Die Bestimmung der Elemente des Erdmagnetismus und ihrer zeitlichen Aenderungen. Riga 1913.

[4]) Ueber die tägliche Variation der erdmagnetischen Kraft. Met. Z.schr 29 (1912).

STEINER herhaalt, beantwoorden de cijfers evenmin als de coëfficienten van 1902 aan de onderstelling, dat het inwendige veld op geïnduceerde stroomen berust.

TABEL II.

	Uitwendig						Inwendig					
					FRITSCHE (1913)						FRITSCHE (1913)	
	g	h	a	ε	a	ε	g	h	A	$\varepsilon + \alpha$	A	$\varepsilon + \alpha$
ZOMER.												
P_1^1	— 5.79	1.66	6.02	196°0 ′	3.96	171°35′	−1.73	− 1.13	2.02	33°9 ′	4.24	245°19′
P_2^1	0.03	2.97	2.98	270 30	12.70	212 15	—7.26	7.22	10.24	224 50	5.19	187 52
P_3^1	—21.25	—4.70	21.76	167 32	1.85	206 1	—0.12	—10.99	10.99	90 37	5.47	78 24
P_4^1	29.53	4.89	29.93	350 36	7.63	17 19	7.66	7.18	10.50	316 51	6.55	298 8
P_2^2	0.50	—2.56	2.61	79 2	1.53	62 13	0.15	1.30	1.31	83 23	1.67	89 19
P_3^2	8.11	—1.82	8.31	12 40	6.89	31 31	2.59	− 1.15	2.83	23 56	2.65	13 46
P_4^2	0.74	0.64	0.98	319 16	3.41	348 0	1.18	− 0.60	1.32	26 57	1.71	78 34
P_3^3	0.07	1.34	1.34	273 2	0.76	283 40	0.28	0.61	0.66	294 41	0.76	291 32
P_4^3	— 3.26	1.64	3.64	206 42	3.39	214 4	− 0.97	0.94	1.38	223 50	0.89	216 21
P_4^4	— 0.07	—0.32	0.33	101 13	0.27	145 43	—0.06	— 0.07	0.10	130 34	0.20	182 52
WINTER.												
P_1^1	— 0.84	—2.34	2.49	109°45′	5.77	20°28′	4.69	— 1.56	4.94	18°23′	1.56	284°29′
P_2^1	1.99	6.75	7.04	286 27	12.92	204 36	—9.74	6.07	11.48	211 58	4.78	200 27
P_3^1	—20.88	9.51	22.95	155 30	5.17	326 2	4.14	9.48	10.34	66 25	5.15	47 31
P_4^1	33.04	10.71	34.74	342 2	5.88	351 0	6.44	7.60	9.97	310 16	4.96	273 35
P_2^2	— 0.94	0.32	0.99	198 52	1.64	221 47	—0.31	0.20	0.37	213 1	0.61	216 18
P_3^2	8.80	—1.77	8.97	11 23	6.00	16 57	4.16	— 1.87	4.56	24 12	3.98	25 48
P_4^2	— 3.59	1.47	3.88	202 18	0.75	259 17	—2.02	1.40	2.46	214 46	3.02	209 22
P_3^3	— 0.05	—0.08	0.09	121 10	0.72	48 58	—0.00	0.01	onzeker		onzeker	
P_4^3	— 3.35	1.58	3.71	205 16	3.45	212 27	—1.40	1.19	1.84	220 19	1.60	229 19
P_4^4	0.24	—0.23	0.33	43 24	0.18	29 21	0.05	— 0.14	0.15	70 50	0.08	330 15

4. In verband met verschillende bezwaren, die tegen de berekening van SCHUSTER, zoowel als van FRITSCHE, aan te voeren zijn, kwam het ons wenschelijk voor, het dagelijksch variatieveld opnieuw te analyseeren en in een uit- en inwendig gedeelte te scheiden [1]).

De notatie is dezelfde als die van STEINER In plaats van de schrijfwijze die FRITSCHE gebruikte in navolging van GAUSS, waarbij

$$\frac{V}{R} = \sum_{n=1}^{n=\infty} P_n$$

$$P_n = \sum_{m=1}^{m=n} (g^m_n \cos m\lambda + h^m_n \sin m\lambda) P^m_n ,$$

λ de geografische lengte, V den potentiaal, R den aardstraal voorstelt, terwijl de functies P_n van de bolfuncties slechts door een getallenfactor verschillen, wordt gesteld:

$$g^m_n \cos m\lambda + h^m_n \sin m\lambda = \begin{cases} a^m_n (\cos m\lambda + \varepsilon^m_n) & \text{voor het uitwendige veld} \\ A^m_n (\cos m\lambda + (\varepsilon + \alpha)^m_n) & \text{,, ,, inwendige veld.} \end{cases}$$

5. In Tab. III stellen $c = \frac{A}{a}$ en α voor elken term de amplitudeverhouding en het phaseverschil voor tusschen de deelen die aan het in- en uitwendige veld toegeschreven moeten worden.

In de eerste kolom staan de waarden berekend voor twee grenzen van ϱ, den spec. weerstand van de aarde, in de derde kolom de uitkomsten van FRITSCHE's eerste berekening, in de vierde die uit zijn laatste publicatie afgeleid. (De 1e en 3e kolom zijn ter vergelijking van STEINER overgenomen).

Een vergelijking der cijfers doet zien, dat de nieuw berekende regelmatiger zijn dan die van FRITSCHE, wat vooral uitkomt in de overeenkomst tusschen zomer en winter.

Behalve bij P'_1, P'_2 en P^2_4 ligt de verhouding c tusschen de uit de theorie berekende grenzen, evenwel dichter bij de kleinste ϱ.

Het phaseverschil α is voor de eerste 4 termen negatief, voor de andere positief; alle zijn kleiner dan die welke uit de theorie volgen, maar naderen tot de grens, die bij den kleinsten weerstand behoort.

De regelmatigheden in de termen van hoogere orde, pleiten vóór het denkbeeld van SCHUSTER, doch het feit, dat de voornaamste

---

1) Enkele bijzonderheden omtrent dit onderzoek, dat binnenkort in een proefschrift meer uitvoerig behandeld zal worden, vindt men in de volgende mededeeling pag. 297. Voor den potentiaal waarvan een deel der horizontale krachten af te leiden is werd $\frac{1}{2}(\pi_x + \pi_y)$ genomen.

termen P'_1 en P'_2 niet aan de theorie voldoen, wijst erop, dat de oorzaak van de dagelijksche variatie zeker niet *alleen* gezocht moet worden in een systeem van stroomen buiten de aarde en hierdoor geïnduceerde stroomen in de aarde.

TABEL III.

		(uit de theorie berekend)				FRITSCHE (1902)		FRITSCHE (1913)		
		I		II		III		IV		
		c	a	c	a	c	a	c	a	
P_1^1	$\varrho = 3.7 \times 10^{14}$	0.03	85°	0.34	—163°	1.90	77°	1.07	74°	Zomer
	$\varrho = 3.7 \times 10^{12}$	0.40	13	1.99	— 91	0.44	— 89	0.27	— 96	Winter
P_2^1	$\varrho = 3.7 \times 10^{14}$	0.02	87	3.44	— 46	0.36	— 45	0.41	24	Zomer
	$\varrho = 3.7 \times 10^{12}$	0.47	22	1.63	— 74	0.40	— 26	0.37	— 4	Winter
P_3^1	$\varrho = 3.7 \times 10^{14}$	0.01	89	0.50	— 77	1.51	—119	2.96	—128	Zomer
	$\varrho = 3.7 \times 10^{12}$	0.45	30	0.45	— 89	1.13	25	1.00	81	Winter
P_4^1	$\varrho = 3.7 \times 10^{14}$	0.01	89	0.35	— 34	0.91	183	0.86	— 79	Zomer
	$\varrho = 3.7 \times 10^{12}$	0.41	38	0.29	— 32	1.39	182	0.84	— 77	Winter
P_2^2	$\varrho = 3.7 \times 10^{14}$	0.04	85	0.50	4	1.09	28	1.10	27	Zomer
	$\varrho = 3.7 \times 10^{12}$	0.52	15	0.38	14	0.37	— 7	0.37	- 5	Winter
P_3^2	$\varrho = 3.7 \times 10^{14}$	0.02	87	0.34	11	0.30	— 28	0.38	— 18	Zomer
	$\varrho = 3.7 \times 10^{12}$	0.53	21	0.51	10	0.64	2	0.66	9	Winter
P_4^2	$\varrho = 3.7 \times 10^{14}$	0.02	88	1.35	67	1.39	162	0.50	91	Zomer
	$\varrho = 3.7 \times 10^{12}$	0.51	27	0.63	12	2.61	50	4.01	— 50	Winter
P_3^3	$\varrho = 3.7 \times 10^{14}$	0.04	86	0.50	12	1.02	8	1.00	8	Zomer
	$\varrho = 3.7 \times 10^{12}$	0.56	17			0.36	39			Winter
P_4^3	$\varrho = 3.7 \times 10^{14}$	0.02	87	0.37	17	0.31	— 7	0.26	2	Zomer
	$\varrho = 3.7 \times 10^{12}$	0.55	22	0.50	15	0.47	19	0.46	17	Winter
P_4^4	$\varrho = 3.7 \times 10^{14}$	0.03	86	0.30	29	0.72	41	0.75	37	Zomer
	$\varrho = 3.7 \times 10^{12}$	0.58	19	0.45	27	0.42	— 47	0.44	— 59	Winter

Aardmagnetisme. — De Heer VAN DER STOK biedt eene mededeeling aan van Mej. ANNIE VAN VLEUTEN: „*Bezitten de krachten, die de dagelijksche magnetische variatie veroorzaken, een potentiaal?*"

(Mede aangeboden door den Heer JULIUS).

1. Bij hun analyse van het dagelijksch variatieveld zijn SCHUSTER [1]) en FRITSCHE [2]) van de onderstelling uitgegaan, dat dit veld een potentiaal heeft, zonder dat er a priori de noodzakelijkheid gebleken was dit aan te nemen. Voor een toetsing door middel van integratie langs een gesloten lijn op het oppervlak zijn nog niet voldoende gegevens aanwezig, doch men kan op andere wijze onderzoeken, in hoeverre de horizontale krachten van één functie af te leiden zijn.

Volgens de theorie van GAUSS is de potentiaal van het aardmagneetveld bepaald, wanneer gegeven is:

òf de Noordcomponent over het oppervlak, òf de Oost- (of West-) component over het oppervlak, en de waarden van de naar het Noorden gerichte kracht langs een lijn, die de beide polen verbindt.

Waar men hier te doen heeft met de krachten, die de dagelijksche variatie veroorzaken, die dus geheel periodiek zijn, is de Oostcomponent op het boloppervlak alleen reeds voldoende om den potentiaal te bepalen.

Zijn voor een aantal plaatsen op den bol ΔX en ΔY gegeven, dan kan men uit de eerste een functie π_x afleiden, die den potentiaal voorstelt, wanneer er een is, evenzoo uit ΔY een functie π_y, en beide uitdrukkingen met elkaar vergelijken.

2. Uit den dagelijkschen gang te *Pavlovsk* (59°41 N. 30°29 E.); *Sitka* (57°3′ N. 135°20′ W.); *Irkoutsk* (52°16′ N. 104°19′ E.); *De Bilt* (52°6′ N. 5°11′ E.); *Cheltenham* (38°44′ N. 76°51′ W.); *Zi-ka Wei* (31°19′ N. 121°2′ E.); *Honolulu* (21°19′ N. 158°4′ W.); *Bombay* (18°54′ N. 72°49′ E.); *Buitenzorg* (6°35′ S. 106°47′ E.) en *Samoa* (13°48′ S. 171°46′ W.), alle voor het tijdvak 1906—1908, werd op deze wijze voor elk der componenten een functie π afgeleid. [3])

[1]) The Diurnal Variation of Terr. Magn. Phil. Trans. Vol. 180 (1889) A.

[2]) Die Tägliche Periode der Erdm. Elemente St. Petersburg 1902.

[3]) Dit onderzoek zal binnenkort in een proefschrift meer uitvoerig behandeld worden.

TABEL I.

	g_1^1	h_1^1	g_2^1	h_2^1	g_3^1	h_3^1	g_4^1	h_4^1	g_2^2	h_2^2
ZOMER										
π_x	— 1.70	2.96	—11.45	1.81	— 8.33	— 1.61	27.71	— 5.76	1.60	—4.36
π_y	— 6.42	— 1.89	— 3.02	18.58	—34.41	—29.77	46.67	29.88	—0.31	—3.36
WINTER										
π_x	6.36	— 0.61	—13.31	1.77	1.78	— 0.87	22.99	— 1.30	0.50	—0.51
π_y	1.34	7.19	— 2.17	23.88	—35.26	—37.11	55.97	37.94	—3.00	1.55

	$g^3{}_3$	h_3^2	g_4^2	h_4^2	g_3^3	h_3^3	g_4^3	h_4^3	g_4^4	h_4^4
ZOMER										
π_x	9.76	— 1.91	2.62	0.94	0.26	2.31	— 4.01	2.03	0.03	—0.43
π_y	11.63	— 4.02	1.22	— 0.86	0.44	1.59	— 4.44	3.11	—0.29	—0.36
WINTER										
π_x	10.11	— 1.53	— 3.05	1.96	— 0.53	0.73	— 4.27	1.73	0.26	—0.52
π_y	15.80	5.74	— 8.17	3.78	0.43	— 0.88	— 5.23	3.82	0.31	—0.22

g_n^m en h_n^m zijn de coëfficienten van de functie P_n^m, die GAUSS gebruikte in zijn „Allgemeine Theorie des Erdmagnetismus, waarbij:

$$\frac{V}{R} = \sum_{n=1}^{n=\infty} P_n$$

$$P_n = \sum_{m=1}^{m=n} (g_n^m \cos m\lambda + h_n^m \sin m\lambda)\, P_n^m$$

λ stelt de geografische lengte voor, V den potentiaal, R den aardstraal, terwijl de functies P_n van de bolfuncties slechts door een getallenfactor verschillen.

Opmerkelijk is hoe de meeste coëfficienten in π_x veel kleiner zijn dan in π_y, hier en daar ook van teeken verschillen.

3. Wil men weten, welk aandeel in deze afwijkingen aan de keuze van het waarnemingsmateriaal geweten kan worden, dan moet eerst nagegaan worden, in hoeverre deze coëfficienten de waarnemingsresultaten weergeven.

Ten einde van storingsinvloeden zooveel mogelijk vrij te zijn, is

gebruik gemaakt van den dagelijkschen gang op *rustige* dagen; door de keuze van de „internationaal" rustige dagen had het materiaal voor alle stations betrekking op dezelfde dagen, en was dus zoo *homogeen* mogelijk.

Met de gevonden g en h werden de coëfficienten van FOURIER voor den dagelijkschen gang berekend op de plaatsen die voor de berekening gebruikt zijn, en voor de 10 stations een gemiddelde afwijking tusschen berekende en waargenomen amplitude (positieve en negatieve met hetzelfde teeken genomen) gevonden van
34°/₀ in de enkeldaagsche, 35°/₀ in de dubbeldaagsche periode voor ΔX
20°/₀ „ „ „ 16°/₀ „ „ „ „ „ ΔY

4. Voor een bepaling der harmonische coëfficienten op andere plaatsen is een *grafische* interpolatie het meest geschikt. De berekende punten worden door een vloeiende kromme verbonden, met behulp waarvan voor elke tusschenliggende breedte de coëfficienten afgelezen kunnen worden, terwijl men bovendien kan beoordeelen in hoeverre waarnemingen van stations, buiten het breedte-interval 60°N—14°S gelegen, zich aan de kromme der berekende punten aansluiten.

Een toetsing op deze wijze gaf bevredigende uitkomsten en leidde tot de volgende gevolgtrekkingen:

a. De krommen zouden in hoofdzaak hetzelfde karakter hebben, wanneer men meer stations voor de berekening gebruikt had.

b. De afwijkingen tusschen π_x en π_y kunnen niet geheel aan onvoldoend waarnemingsmateriaal toegeschreven worden m.a.w.

De krachten, die de dagelijksche variatie veroorzaken, bezitten in hun geheel geen potentiaal, al blijft het steeds mogelijk een gedeelte van die krachten van een potentiaal af te leiden.

Wiskunde. — De Heer CARDINAAL biedt eene mededeeling aan van den Heer W. A. WIJTHOFF: *„Een betrekking tusschen de polytopen der C_{600}-familie”.*

(Mede aangeboden door den Heer HENDRIK DE VRIES).

1. In het nagelaten handschrift van wijlen Prof. Dr. P. H. SCHOUTE dat tot grondslag voor de bewerking van de vijfde afdeeling zijner laatste verhandeling over polytopen gediend heeft [1]), heeft de schrijver bij de coördinaatsymbolen van het polytoop $ce_1 e_3 C_{600}$ de opmerking geschreven: *„Uitkomst veel overeenkomst met* $ce_1 e_2$.”

De overeenkomst bestaat daarin, dat niet alleen het geheele aantal hoekpunten hetzelfde is, maar dat ook dit aantal verdeeld is over een zelfde aantal symbolen, met elkaar overeenkomende in het aantal daarin voorkomende nullen en in het aantal door elk symbool voorgestelde hoekpunten.

Nog iets dergelijks is door den schrijver opgemerkt. Bij de coördinaatsymbolen van $ce_1 e_2 C_{600}$ staat nl. in het genoemde handschrift: *„Veel overeenkomst met Elte bladz.* 26, *maar toch niet hetzelfde. Dit nader onderzoeken”.* [2])

Tot dit voorgenomen nader onderzoek heeft de schrijver niet den tijd gehad. Ook heeft hij niet bemerkt, dat een dergelijke gelijkenis eveneens tusschen verschillende andere leden der bedoelde familie en ook tusschen leden van andere familiën bestaat.

In deze mededeeling wensch ik de verklaring van het bestaan dezer gelijkenissen te geven.

2. Wij denken ons elk der 600 regelmatige viervlakken die de grensruimten der C_{600} vormen, door de 6 vlakken die gebracht kunnen worden door een der ribben en het midden der overstaande ribbe, in 24 viervlakken verdeeld. Wij denken ons vervolgens deze

[1]) P. H. SCHOUTE. Analytical treatment of the polytopes regularly derived from the regular polytopes (Section V). Verh. der Kon. Akad. v. W. te Amsterdam. Eerste sectie, Deel XII, N⁰. 2.

J. CARDINAAL. Mededeeling over een nagelaten arbeid van wijlen Prof. P. H. SCHOUTE. Deze Verslagen, Deel XXIV 2, p. 1077—1079; Proceedings XVIII p. 1173—74.

[2]) Bedoeld is hier het proefschrift van Dr. E. L. ELTE: „The semiregular polytopes of the hyperspaces”. Maar de bladzijde is bij vergissing onjuist aangehaald; dit zal moeten zijn bl. 25. Zie noot bij § 7.

vlakken van het middelpunt uit op de omgeschreven hyperspheer geprojecteerd.

De geheele hyperspheer is nu in 14400 congruente dubbelrechthoekige [1]) hypersphaerische viervlakken verdeeld, die ik *grondviervlakken* zal noemen, en die tot hoekpunten hebben:

de hoekpunten van de C_{600} (punten 0);

en de projecties van:

de middens der ribben (punten 1);

de middelpunten der zijvlakken (punten 2);

de middelpunten der grenslichamen (punten 3).

Elk grondviervlak heeft tot hoekpunten een der punten 0, 1, 2 en 3.

De elementen van het grondviervlak zijn gemakkelijk uit de 6 standhoeken te berekenen. Wij weten nl., dat de standhoek aan de ribbe 01 $= \frac{1}{5}\pi$, die aan de ribben 23 en 03 elk $= \frac{1}{3}\pi$, de overige elk $= \frac{1}{2}\pi$ zijn. [2])

3. Leiden wij uit het polytoop C_{600} op de wijze als in de aangehaalde verhandeling van Prof. SCHOUTE is aangegeven, eerst de polytopen $ce_1\,C_{600}$, $ce_2\,C_{600}$ en $ce_3\,C_{600}$ en daarna door samenstelling de overige polytopen der familie af, dan zien wij gemakkelijk in:

dat de hoekpunten dezer grondpolytopen hun projecties op de hyperspheer resp. in de punten 1, 2 en 3 hebben;

dat de hoekpunten der uit 2 dezer grondpolytopen afgeleide polytopen hun projecties hebben in bepaalde punten van de overeenkomstige ribben der grondviervlakken;

die van de uit 3 grondpolytopen afgeleide polytopen in bepaalde punten van de overeenkomstige zijvlakken der grondviervlakken;

terwijl ten slotte de hoekpunten van het polytoop $e_1e_2e_3C_{600}$, door samenstelling van de 4 grondpolytopen verkregen, zich projecteeren elk in een bepaald punt binnen in een der grondviervlakken gelegen.

4. Wij gaan nu van een der zijvlakken van een grondviervlak uit, en denken ons door alle drie de begrenzende ribben het boloppervlak verlengd waartoe dit zijvlak behoort.

Daar aan elke ribbe een even aantal gelijke standhoeken aaneensluiten, vinden wij, dat in het verlengde van een der zijvlakken steeds weder drie andere zijvlakken van grondviervlakken liggen.

---

[1]) W. A. WYTHOFF. De regel van NEPER in de ruimte van vier afmetingen. Deze Verslagen, Deel XV 2, p. 492—497; Proceedings IX 1, p. 529—534.

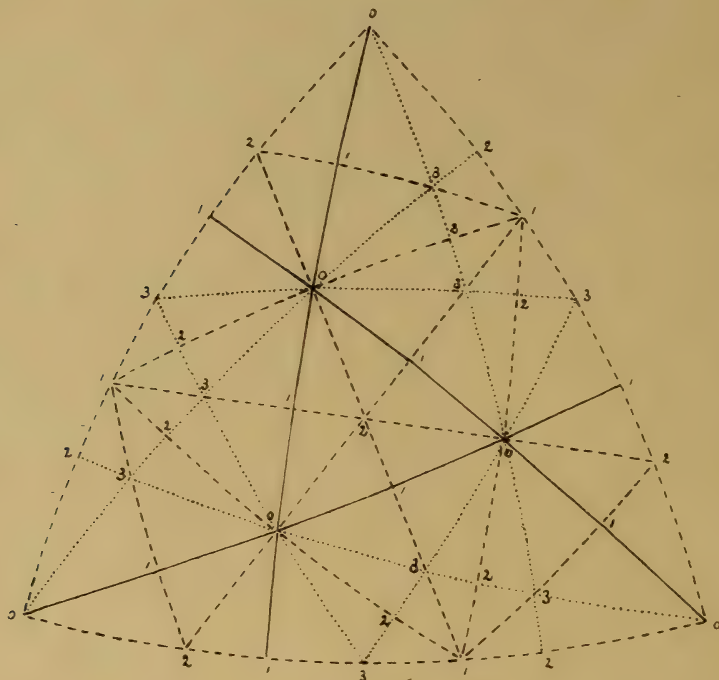
[2]) Dit viervlak is als voorbeeld behandeld door P. H. SCHOUTE, Mehrdimensionale Geometrie I. § 9, N⁰. 133, Aufgabe 302.

De hoekpunten 0, 1, 2, 3 heeten hier A_1, A_2, A_3, A_4.

Zoo voortgaande zien wij, dat het geheele boloppervlak uit aaneensluitende zijvlakken van grondviervlakken bestaat.

5. Het is niet moeielijk ons een voorstelling te vormen van de indeeling van een dergelijk boloppervlak in zijvlakken van grondviervlakken, alle rechthoekige boldriehoeken.

De hierbij gevoegde figuur stelt het achtste deel van zulk een boloppervlak in stereographische projectie voor.



De getrokken cirkels in de figuur verdeelen den bol in 12 regelmatige bolvijfhoeken en 20 gelijkzijdige boldriehoeken die aan elkaar sluiten als de zijvlakken van het polyeder ce_1I of ID. In de figuur ziet men daarvan 3 halve vijfhoeken, 1 heele en 3 halve driehoeken afgebeeld. De streepjeslijnen verbinden in de genoemde vijf- en driehoeken de hoekpunten met de middens der overstaande zijden. De stippellijnen worden gevormd door de diagonalen der vijfhoeken.

Wij zien, dat de figuur driehoeken van alle vier de soorten bevat, nl. 012, 013, 023 en 123. Hieruit volgt, daar elke driehoek van een bepaalde soort in de C_{600} eenzelfde rol speelt, dat alle bij de hier beschouwde hyperspheerverdeeling voorkomende boloppervlakken op dezelfde wijze in driehoeken zijn verdeeld.

6. Letten wij nu allereerst op de gestippelde cirkels in de figuur. Deze cirkels bevatten achtereenvolgens hoekpunten 0 3 2 3 0 enz.

Zij bestaan uit boogjes van $\frac{1}{6}\pi$ lengte waarvan elk uit een ribbe 03 en een ribbe 23 bestaat. Op het eerstgenoemde gedeelte ligt de projectie van een hoekpunt van e_3C_{600}, op het andere die van een hoekpunt van $ce_2e_3C_{600}$. De hoekpunten van deze beide polytopen behooren dus, op die wijze opgevat, één aan één bij elkaar.

Daar de geheele C_{600} waarvan werd uitgegaan, aan de symmetrie der pentagonale hemiëdrie van het regulaire kristalstelsel voldoet, weten wij, dat ook de genoemde boogjes van $\frac{1}{6}\pi$ in volgens die symmetrie bijeenbehoorende groepen kunnen worden verdeeld, waarvan elk stel overeenkomstige punten door één symbool kan worden voorgesteld. Het is dus duidelijk, dat ook de coördinaatsymbolen van e_3C_{600} en $ce_2e_3C_{600}$ één aan één bij elkaar behooren, en de bij elkaar behoorende een zelfde aantal hoekpunten voorstellen.

Ook in het aantal nullen komen zij overeen. Immers de genoemde boogjes hebben buiten de hoekpunten geen punten met de coördinaatruimten gemeen dan alleen wanneer zij er geheel in liggen.

Twee bijeenbehoorende symbolen komen niet altijd overeen in het aantal gelijke coördinaten. Het blijkt nl. voor te komen, dat een groep der genoemde boogjes juist in de projecties der e_3C_{600}-hoekpunten gesneden wordt door ruimten die de hoeken tusschen de coördinaatruimten middendoor deelen. Dan verkrijgt het e_3C_{600}-symbool twee gelijke coördinaten, en kan daarbij het teeken der hemiëdrie worden weggelaten, terwijl dit bij het overeenkomstige $ce_2e_3C_{600}$-symbool niet zoo is.

7. Letten wij vervolgens op de streepjeslijnen in de figuur.

Deze bevatten achtereenvolgens hoekpunten 0 2 1 3 1 2 0 enz. Zij blijken uit bogen van $\frac{1}{4}\pi$ te bestaan waarvan elk een ribbe 02, een ribbe 12 en een ribbe 13 bevat.

Hieruit leiden wij af, dat een dergelijk verband als tusschen e_3C_{600} en $ce_2e_3C_{600}$ ook bestaat tusschen de drie polytopen e_2C_{600}, $ce_1e_2C_{600}$ en $ce_1e_3C_{600}$ [1]).

De getrokken cirkels bevatten geen andere ribben dan 01. Het polytoop e_1C_{600} staat dus op zichzelf.

8. Beschouwen wij nu ook de indeeling van het boloppervlak in boldriehoeken.

---

1) Het stelsel punten waarvan de coördinaatsymbolen in Dr. ELTE's proefschrift op bl. 25 (Table B) vermeld zijn, projecteert zich op de hyperspheer in de voetpunten der loodrechte bogen in elken driehoek 012 uit het hoekpunt 1 op de overstaande zijde 02 neergelaten. Het is duidelijk, dat deze symbolen een zelfde overeenkomst met die der polytopen e_3C_{600}, $ce_1e_2C_{600}$ en $ce_1e_3C_{600}$ moeten vertoonen als deze drie polytopen onderling.

De streepjeslijnen verdeelen den bol in rechthoekige boldriehoeken, die elk weer uit vier stukken bestaan. Deze vier stukken zijn juist telkens één driehoek van elke soort: 012, 013, 023 en 123.

Hieruit blijkt weder een verband als het reeds beschrevene te bestaan tusschen de vier polytopen $e_1e_2C_{600}$, $e_1e_3C_{600}$, $e_2e_3C_{600}$ en $ce_1e_2e_3C_{600}$.

Het polytoop $e_1e_2e_3C_{600}$ uit alle vier de grondvormen samengesteld staat natuurlijk weer op zichzelf.

9. Ten slotte merk ik nog op, dat een dergelijk onderzoek als hier voor de C_{600}-familie is geschied, ook voor andere polytoopfamilies in R_4 en in andere ruimten kan plaats vinden.

Zoo zal men b.v. bij de icosaëderfamilie een verband als het hier beschrevene vinden tusschen de polyeders e_1I, e_2I en ce_1e_2I.

In de C_{24}-familie bestaat het:

1°. tusschen e_2C_{24}, $ce_1e_2C_{24}$ en $ce_1e_3C_{24}$,

2°. tusschen $e_1e_2C_{24}$ en $e_1e_3C_{24}$,

3°. tusschen $e_2e_3C_{24}$ en $ce_1e_2e_3C_{24}$.

Door het geringe aantal coördinaatsymbolen is de eigenschap hier veel minder treffend dan bij de C_{600}-familie.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: *„Over de grondwaarden der grootheden b en $\sqrt{a}$ bij verschillende elementen, in verband met het periodiek systeem. VI. De Alkalimetalen"*.

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS)

1. Na de groep der Edelgassen, der Halogenen, der elementen der Zuurstof- en Stikstofgroepen, en die der Koolstofgroep, zullen wij om redenen van praktischen aard het eerst de groep der Alkalimetalen behandelen, om eerst daarna met eenige meerdere zekerheid de tusschengelegen Beryllium- en Boriumgroepen, benevens de nog overblijvende nevengroepen te kunnen behandelen.

Steeds moeilijker wordt de door ons ondernomen taak, om met eenige zekerheid de waarden der kritische grootheden, benevens die van b_k en $\sqrt{a_k}$ met de gewenschte nauwkeurigheid te berekenen. Bij de Alkalimetalen b.v. ontbreken ten eenmale *verbindingen*, waarvan het kookpunt of de kritische temperatuur bekend zijn, en waardoor wij dus een waardevol controlemiddel missen. Er is *niets* van te voren bekend, waarop wij ons eenigermate kunnen baseeren; alles moet opnieuw worden berekend, geschat, gewikt en gewogen. Bij een zoo recalcitrant element als b.v. Koolstof of Silicium, waarvan de kritische temperatuur geheel ontoegankelijk is, weten wij door *verbindingen* tenminste de waarde van b_k, waaruit — in verband met andere gegevens — de waarden van a_k, T_k en p_k met bijna mathematische zekerheid kunnen worden berekend.

Niet aldus bij de alkalimetalen. Hier is aangaande b_k van te voren niets bekend, en wij zullen ons dus in de meeste gevallen moeten vergenoegen met het aangeven van grenzen, waartusschen de gevraagde waarden van b_k en $\sqrt{a_k}$ moeten inliggen. Gelukkig zijn die grenzen tamelijk nauw, vooral wanneer het verloop der dampspanningscurve voldoende bekend is, zoodat de door ons bekende waarden toch op een gewenschten graad van nauwkeurigheid kunnen aanspraak maken.

Het zal blijken dat men bij de Alkalimetalen aangaande de kritische temperatuur zeer dicht bij de waarheid is, wanneer men de absolute

temperatuur van het smeltpunt met $5^1/_3$, en die van het kookpunt met 1,7 vermenigvuldigt. Zoo is b.v. bij

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*
$T_{tr} =$	452 1	370,6	335,6	311,6	301,3
$T_s =$	—	1156,0	1035,3	971,1	943,1
$T_{tr} \times 5^1/_3 =$	2411	1977	1790	1652	1607
$T_s \times 1{,}7 =$	—	1965	1750	1651	1603
$T_{tr} \times 4^2/_3 =$	—	1729	1566	1452	1406
$T_s \times 1{,}5 =$	—	1734	1554	1457	1415

En nu zullen wij in het volgende zien, dat — tenminste bij *Na*, *K*, *Rb* en *Cs* — de werkelijke waarden van T_k inliggen tusschen die, verkregen met de factoren $5^1/_3$ en 1,7, en die verkregen met de factoren $4^2/_3$ en 1,5. Het dichtst meestal bij die der eerste groep. Uit anderen hoofde weten wij trouwens reeds uit vroegere beschouwingen, dat de factor waarmede de absolute kookpunts-temperatuur moet worden vermenigvuldigd, om de absolute kritische temperatuur te verkrijgen, in de nabijheid van 1,7 ligt. Die factor kan ook kleiner zijn, maar wordt zelden kleiner dan 1,5. Bij Lithium is er reden te veronderstellen dat T_k waarschijnlijk *hooger* ligt dan uit $T_{tr} \times 5^1/_3$ zou volgen. De factor is daar met vrij groote zekerheid $= 5{,}6$.

Het is zeker wel opmerkelijk, dat de verhouding $T_s : T_{tr}$ bij de Alkalimetalen zoo konstant is, n.l. ongeveer $3^1/_3$.

2. **Lithium**. Het smeltpunt ligt bij 179° C. $= 452{,}^\circ 1$ abs. Volgens het bovenstaande kunnen wij de kritische temperatuur verwachten tusschen $452{,}1 \times 5^1/_3 = 2411^\circ$ en $452{,}1 \times 6 = 2713^\circ$ abs. Wij zullen de onderstaande berekeningen uitvoeren voor beide waarden van T_k, afgerond tot 2410° en 2700°.

De waarde van γ volgt uit onze formule $2\gamma = 1 + 0{,}038 \sqrt{T_k}$. Deze geeft met $\sqrt{T_k} = 49{,}09$ of 51,96 de waarden 2,865 en 2,975, d.w.z. $\gamma = 1{,}43$ of 1,49. Dit is dus de (gereduceerde) richtings-coëfficient van de rechte verbindingslijn tusschen D_k en D_0.

Voor den factor λ in $RT_k = \frac{8}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k}$ en $p_k = \frac{1}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k^2}$ vindt men dan verder uit de formule $\lambda = \frac{27}{8\gamma - 1} \left(\frac{\gamma}{\gamma+1}\right)^2$, met $\frac{\gamma}{\gamma+1} = 0{,}589$ à

0,598, dus $\left(\frac{\gamma}{\gamma+1}\right)^2 = 0{,}347$ à $0{,}358$, en met $8\gamma - 1 = 10{,}46$ à $10{,}90$, de waarden $\lambda = 0{,}895$ à $0{,}886$. Hierdoor wordt $\varphi = \frac{8}{27}\lambda : R$ met $R = 1 : 273{,}1$ resp. $= 72{,}44$ à $71{,}67$. (de waarde $\frac{8}{27} : R$ is $= 80{,}915$).

Berekenen wij thans de waarde van b_k. Uit $b_k : b_0 = 2\gamma$ volgt met $b_0 = v_0 = 1 : D_0$:

$$b_k = \frac{2\gamma}{D_0} \quad , \text{ of } = \frac{2\gamma \times A}{D_0 \times 22412},$$

wanneer b_k in „normale" eenheden, en per Gr. atoomgewicht wordt berekend. Wij moeten dus D_0 kennen. Uit de betrekking voor de ideale rechte middellijn (zoo lang nl. de dampdichtheid kan worden verwaarloosd) $D = D_0 - 2\gamma D_k \frac{T}{T_k}$ volgt met $D_k = \frac{D_0}{2(1+\gamma)}$:

$$D = D_0 \left(1 - \frac{\gamma}{1+\gamma} \frac{T}{T_k}\right).$$

Nu is bij Lithium de vloeistofdichtheid helaas onbekend. Maar bij 15° C. geldt voor vast Lithium $D = 0{,}5935$. Voor vloeibaar Lithium is dus D iets kleiner dan deze waarde, misschien 2 % kleiner. Wij hebben alzoo:

$$\left.\begin{aligned} < 0{,}5935 &= D_0 \left(1 - 0{,}589 \times \frac{288}{2410}\right) = 0{,}930\, D_0 \\ \text{of } &= D_0 \left(1 - 0{,}598 \times \frac{288}{2700}\right) = 0{,}936\, D_0 \end{aligned}\right\},$$

zoodat $D_0 < 0{,}638$ of $< 0{,}634$ wordt (naarmate $T_k = 2410°$ of $2700°$ abs. is). Derhalve is

$$\left.\begin{aligned} b_k &> \frac{2{,}865 \times 6{,}94}{0{,}638 \times 22412} = \frac{19{,}88}{14310} = 139 \,.\, 10^{-5} \\ \text{of } b_k &> \frac{2{,}975 \times 6{,}94}{0{,}634 \times 22412} = \frac{20{,}64}{14210} = 145 \,.\, 10^{-5} \end{aligned}\right\}.$$

De waarde van b_k kan dus hoogstens 2 % grooter, d.w.z. 142 à 148 . 10^{-5} zijn. Nu is b_k bij $F = 55$, bij $O = 70$, bij $N = 85$, bij $C = 100 \,.\, 10^{-5}$, dus zou men kunnen verwachten bij B de waarde 115, bij Be 130 en bij Li 145 . 10^{-5}. Is deze laatste waarde juist, dan zou T_k bij Lithium tusschen 2400° en 2700° inliggen, bijv. ongeveer 2550° zijn.

De waarde van a_k volgt alsnu uit

$$a_k = \frac{T_k \times b_k}{\varphi},$$

waarin $\varphi = \frac{8}{27}\frac{\lambda}{R}$ is (zie boven). Dit geeft:

$$\left.\begin{array}{l} a_k > \frac{2410 \times 13,9 \,.\, 10^{-4}}{72,44} = \frac{33500}{72,44} 10^{-4} = 462,5 \,.\, 10^{-4} \\ \text{of } a_k > \frac{2700 \times 14,5 \,.\, 10^{-4}}{71,67} = \frac{39150}{71,67} 10^{-4} = 546,3 \,.\, 10^{-4} \end{array}\right\},$$

waaruit men vindt:

$\sqrt{a_k} > 21,5$ of $> 23,4 \,.\, 10^{-2}$ (bv. $\sqrt{a_k} = 21,7$ à $23,6 \,.\, 10^{-2}$).

Voor p_k volgt dan onmiddellijk uit (daar $8 : R = 8 \times 273.1 =$ $= 2185$ is)

$$p_k = \frac{T_k}{2185 \times b_k}$$

de waarde

$$\left.\begin{array}{l} p_k = \frac{2410}{2185 \times 142.10^{-5}} = \frac{2410}{3,103} = 777 \text{ atm.} \\ \text{of } p_k = \frac{2700}{2185 \times 148.10^{-5}} = \frac{2700}{3,234} = 835 \quad ,, \end{array}\right\},$$

waaruit $log^{10}\, p_k = 2,890$ à $2,922$ volgt, hetgeen wij noodig zouden hebben, indien van Lithium een reeks dampdrukken boven het smeltpunt bekend ware. Maar van dit exceptioneele element is letterlijk niets anders bekend dan het smeltpunt en de dichtheid bij 15° C. Zelfs niet het kookpunt of de dichtheid bij het smeltpunt. En nog minder de uitzettingscoëfficient in vasten of vloeibaren toestand.

3. **Natrium**. Hier krijgen wij meer vasten grond onder de voeten. Het smeltpunt ligt bij 97°,5 C. = 370°,6 abs. Het kookpunt volgens Heycock en Lamplough (1912) bij 882°,9 C. = 1156° abs. (Ruff en Johannsen gaven in 1905 877°,5 C. aan). De kritische temperatuur ligt dus in de nabijheid van 370,6 × $5^1/_3$ = 1977, resp. 1156 × 1,7 = 1965, gemiddeld 1970° abs.; of, als laagste grens, in die van 370,6 × $4^2/_3$ = = 1729, resp. 1156 × 1,5 = 1734, gemiddeld 1730° abs. Wij voeren de berekeningen wederom bij deze twee temperaturen uit.

Met $\sqrt{T_k} = 44,38$ à $41,59$ vindt men uit onze formule (zie bij Lithium) $2\gamma = 2,686$ à $2,580$, gevende $\gamma = 1,34$ à $1,29$. Voor $\gamma : (1+\gamma)$ vindt men dan verder 0,573 à 0,563, dus voor $\gamma^2 : (1+\gamma)^2$ de waarden 0,329 à 0,317, zoodat de factor $\lambda = 0,910^5$ à 0,919 wordt, en $\varphi = 73,67$ à $74,38$.

Voor de dichtheid bij het smeltpunt 97°,6 is door Vicentini en Omodei (1888) gevonden 0,9287 (vloeibaar), zoodat D_0 kan worden berekend uit

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}9287 = D_0\left(1-0{,}573 \times \frac{370{,}7}{1970}\right) = 0{,}892\, D_0 \\ \text{of} \quad\quad = D_0\left(1-0{,}563 \times \frac{370{,}7}{1730}\right) = 0{,}879\, D_0 \end{array}\right\},$$

gevende $D_0 = 1{,}041$ à $1{,}056$.

Daardoor wordt b_k:

$$\left.\begin{array}{l} b_k = \frac{2{,}686 \times 23{,}0}{1{,}041 \times 22412} = \frac{61{,}78}{23330} = 265 \,.\, 10^{-5} \\ \text{of} \quad b_k = \frac{2{,}580 \times 23{,}0}{1{,}056 \times 22412} = \frac{59{,}34}{23670} = 251 \,.\, 10^{-5} \end{array}\right\}.$$

En vindt men voor a_k:

$$\left.\begin{array}{l} a_k = \frac{1970 \times 26{,}5.10^{-4}}{73{,}67} = \frac{52210}{73{,}67}\, 10^{-4} = 708{,}7 \,.\, 10^{-4} \\ \text{of} \quad a_k = \frac{1730 \times 25{,}1.10^{-4}}{74{,}38} = \frac{43420}{74{,}38}\, 10^{-4} = 583{,}8 \,.\, 10^{-4} \end{array}\right\},$$

zoodat $\sqrt{a_k} = 26{,}6$ à $24{,}2 \,.\, 10^{-2}$ wordt.

Voor den kritischen druk berekent men:

$$p_k = \frac{1970}{2185 \times 265.10^{-5}} = \frac{1970}{5{,}790} = 340 \text{ atm.},$$

$$\text{of} \quad p_k = \frac{1730}{2185 \times 251.10^{-5}} = \frac{1730}{5{,}484} = 315{,}5 \text{ ,,}$$

waardoor $log^{10}\, p_k = 2{,}532$ à $2{,}499$ wordt.

De gevonden waarden van γ, nl. 1,34 à 1,29, laten zich tant-soit-peu controleeren door de experimenteel gevonden waarde van den *uitzettingscoëfficient* α in *vloeibaren* toestand. Ten einde α tot γ te herleiden, kunnen wij de volgende betrekking afleiden. Uit

$$\alpha = \frac{1}{v_1}\frac{v_2 - v_1}{t_2 - t_1}$$

volgt terstond:

$$\alpha = D_1 \frac{\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}}{t_2 - t_1} = \frac{1}{D_2}\frac{D_1 - D_2}{t_2 - t_1},$$

zoodat de grootheid γ' in $D_1 - D_2 = \gamma'(t_2 - t_1)$ gevonden wordt uit

$$\gamma' = \alpha \times D_2, \quad \text{of } \alpha \text{ uit } \alpha = \frac{\gamma'}{D_2}.$$

Nu is (gereduceerd) $d_1 - d_2 = 2\,\gamma\,(m_2 - m_1)$, wanneer de dampdichtheden kunnen worden verwaarloosd, derhalve daar $d = D : D_k$

en $m = T : T_k$ is, ook $D_1 - D_2 = 2\,\gamma \frac{D_k}{T_k}(T_2 - T_1)$, zoodat

$$\gamma' = 2\gamma \frac{D_k}{T_k}$$

is, waardoor

$$\alpha = 2\gamma \frac{D_k}{D_2}\frac{1}{T_k}$$

wordt. Maar $D_2 = D_0 \left(1 - \frac{\gamma}{1+\gamma}\frac{T_2}{T_k}\right)$, terwijl $D_k = \frac{D_0}{2(1+\gamma)}$ is, zoodat

$$\alpha = \frac{\frac{\gamma}{1+\gamma}\frac{1}{T_k}}{1 - \frac{\gamma}{1+\gamma}\frac{T_2}{T_k}} = \frac{\frac{\gamma}{1+\gamma}}{T_k - \frac{\gamma}{1+\gamma}T_2}$$

wordt. T_2 is dus altijd de hoogste der temperaturen, waartusschen de experimenteel bepaalde uitzetbaarheid geldt. Passen wij dit nu op Natrium toe, waar $278 \,.\, 10^{-6}$ voor α is gevonden tusschen 101° en 168° C. (HAGEN), dan *berekenen* wij ($T_2 = 168 + 273 = 441$):

$$\alpha = \frac{0{,}573}{1970 - 0{,}573 \times 441} = \frac{0{,}573}{1717} = 334 \,.\, 10^{-6}$$

$$\text{of } \alpha = \frac{0{,}563}{1730 - 0{,}563 \times 441} = \frac{0{,}563}{1482} = 380 \,.\, 10^{-6}$$

Daar dicht bij het smeltpunt de uitzettingscoëfficient waarschijnlijk nog wat te klein zal zijn (denken wij slechts aan water, kwik, etc.), zoo is de gevonden waarde 278 wellicht te verhoogen tot 334. Moeten wij een keuze doen, dan schijnt dus in elk geval de *hoogste* der twee aangenomen kritische temperaturen, nl. 1970°, het dichtst bij de waarheid te zijn.

Nemen wij aan, dat de bepaalde uitzettings-coëfficient eigenlijk geldt voor de gemiddelde temperatuur (101 + 168) : 2 = 134°,5 C. = = 408° abs., dan zouden wij de slechts weinig lagere waarden 330 à $375 \,.\, 10^{-6}$ berekend hebben.

Ook uit de dichtheidsbepalingen van VANSTONE (1911) kunnen wij de waarde van γ' en dus van α bepalen. Deze vond nl. bij 110°, 184° en 237° C. resp. de waarden $D = 0{,}9265$, 0,9058 en 0,8891, gevende $\gamma' = 280 \,.\, 10^{-6}$ tusschen de eerste twee temperaturen, en $\gamma' = 315 \,.\, 10^{-6}$ tusschen de laatste twee. Of $295 \,.\, 10^{-6}$ tusschen de eerste en derde. Nemen wij aan dat deze laatste waarde geldt bij de middeltemperatuur 173°,5, waarbij $D =$ ongeveer 0,909 is, zoo volgt uit $\alpha = \gamma' : D$ (zie boven) $\alpha \doteq \frac{295 \,.\, 10^{-6}}{0{,}91} =$ $= 325 \,.\, 10^{-6}$, derhalve zeer dicht bij de boven berekende waarde 330.

Nemen wij nu de nieuwere waarde 325 . 10^{-6} als juister aan dan de bij iets lagere temperaturen bepaalde veel oudere waarde 278, dan valt de boven uit γ berekende waarde met $T_k = 1970°$ veel dichter bij 325 dan de te hooge waarde 380, met $T_k = 1730°$ berekend. T_k ligt dus dicht bij 1970°, en (volgens de dichtheidsbepalingen) eerder iets *hooger* dan iets lager dan deze temperatuur. B.v. $T_k = 2000°$ (geëxtrapoleerd 1997°).

Een *tweede* middel tot controle bezitten wij in de *dampdrukbepalingen*. Aan HACKSPILL (1912) danken wij de volgende gegevens.

$t =$	350	355	365	390	397	883° C.
$T =$	623	628	638	663	670	1156° abs.
$p =$	0,08	0,12	0,15	0,21	0,26	760 mm.
$log^{10}\, p =$	0,903(—2)	0,079(—1)	0,176(—1)	0,322(—1)	0,415(—1)	2,881

Al naar mate nu $T_k = 1970°$ dan wel 1730° abs. wordt aangenomen, vinden wij $log^{10}\, p_k = 2,532$ of 2,499 (zie boven), en hebben wij derhalve, daar dit in mm. = 5,413 of 5,380 is:

$log^{10} \frac{p_k}{p} =$	6,509	6,333	6,236	6,090	5,998	2,532
of =	6,477	6,301	6,204	6,058	5,965	2,499
$\frac{T_k}{T} - 1 =$	2,162	2,137	2,088	1,971	1,940	0,7042
of =	1,777	1,755	1,712	1,609	1,582	0,4965
En dus $f^{10} =$	3,02	2,96	2,99	3,09	3,09	3,60 → 4,67
of =	3,64	3,59	3,62	3,76	3,77	5,03 → 4,48

Hieruit zien wij dus dat de dampdrukfactor f bij de lagere temperaturen 350 à 400° C. vrijwel constant is, maar bij het kookpunt (de cijfers der laatste kolom, rechts van de vertikale streep hebben n.l. op het kookpunt betrekking) in beide gevallen sterk is toegenomen; van 3,1 tot 3,6 en van 3,8 tot 5,0. Nu is de laatste toename klaarblijkelijk veel te sterk, te meer daar de *grenswaarde* bij T_k, n.l. $f_k = 8\,\gamma = 10,74$ of 10,32, dus $f_k^{10} = 4,67$ of 4,48, in het laatste geval *kleiner* zou zijn dan de waarde bij T_s, n.l. 5,03, hetgeen met het oog op de sterke toename van f bij hoogere temperaturen *geheel onmogelijk* is.

Wij zien uit het bovenstaande hoe bijzonder *gevoelig* de methode der dampdrukken is, vooral bij hoogere temperaturen. Dit komt daardoor, dat alsdan $(T_k : T)$—1, bij een slechts geringe wijziging in de waarde van T_k, zeer sterk variabel is. In ons voorbeeld, bij een daling van 1970 tot 1730, van 0,70 tot 0,50. En daardoor wordt ook de waarde van f in dezelfde mate veranderd (van 3,6 tot 5,0).

Uit de dampdruk-waarnemingen bij Na kunnen wij dus met groote zekerheid besluiten, dat $T_k = 1730°$ wel geheel uitgesloten is, en dat $T_k = 1970°$ zeer dicht bij de waarheid zal zijn.

Heijcock gaf bij de kookpuntstemperatuur 882°,9 C. nog aan $\frac{dt}{dp} = 0{,}153$ (p. in mm.) Nu volgt uit

$$log \frac{p_k}{p} = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right),$$

wanneer f' voorstelt $\frac{df}{dT}$:

$$-\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = -\frac{fT_k}{T^2} + f'\left(\frac{T_k}{T} - 1\right);$$

derhalve is bij het kookpunt:

$$f_s = \frac{T_s^2}{T_k}\left[\frac{1}{p_s}\left(\frac{dp}{dT}\right)_s + f'\left(\frac{T_k}{T_s} - 1\right)\right].$$

Dit geeft dus met $T_k = 1970°$, $T_s = 1156$:

$$f_s^{10} = \frac{(1156)^2}{1970} \times 0{,}4343 \left[\frac{1}{0{,}153 \times 760} + 0{,}704 f'\right].$$

Voor f' kunnen wij bij benadering $0{,}51 : 486 = 0{,}00105$ stellen, zoodat

$$f_s^{10} = 678 \times 0{,}4343\,(0{,}00860 + 0{,}00074) = 295 \times 0{,}00934 = 2{,}76$$

zou worden. Deze waarde is volgens de bovenstaande tabel te gering, daar zij nog lager zou zijn dan de waarde van f^{10} bij 397°, nl. 3,09. Men verwacht wel een lagere waarde dan 3,60, aangezien deze laatste in de kurve $y = f(x)$ de koorde vertegenwoordigt, en 2,76 de raaklijn — maar niet een zóóveel lagere waarde. De door Heijcock opgegeven waarde $\frac{dt}{dp} = 0{,}153$ is dus waarschijnlijk te hoog [1]) — of wel de voor f' aangenomen waarde is te laag. Ook kan $T_k = 1970$ te laag zijn aangenomen.

4. Kalium. Na de bovenstaande uiteenzettingen kunnen wij korter zijn, en eenvoudig dezelfde berekeningen van boven herhalen.

Het smeltpunt ligt bij 62°,5 C. = 335°,6 abs. Het kookpunt bij 762°,2 C. = 1035°,3 abs. (Heycock en L.). Ruff en Joh. geven 757°,5 C. aan. De kritische temperatuur ligt dus bij $335{,}6 \times 5^1/_3 = 1790$,

[1]) Of zou 0,153 tengevolge eener drukfout 0,135 moeten zijn? Zie Tables Annuelles van 1912, die vol drukfouten zitten. Dan zou 860 tot 975 worden en 0,00934 tot 0,0105, waardoor f_s^{10} van 2,76 tot 3,09 zou worden. En deze waarde is zeer goed mogelijk, en zou — evenals de uitzetbaarheid — op een waarde van T_k wijzen, welke iets hooger dan 1970 zou zijn, b.v. 2000° abs.

$1035,3 \times 1,7 = 1750$, gemiddeld $\underline{1770°}$; òf bij $335,6 \times 4^2/_3 = 1566$, $1035,3 \times 1,5 = 1554$, gemiddeld $\underline{1560°}$ abs. Dit zullen weer blijken de grenswaarden te zijn.

Dus wordt $\sqrt{T_k} = 42,08$ of $39,50$, derhalve $2\gamma = 2,599$ à $2,501$, $\gamma = 1,30$ à $1,25$. Dit geeft voor den factor λ de waarde 0,918 à 0,926 en voor φ de waarde 74,29 à 74,90. Voor λ is gebruikt $\gamma : (\gamma + 1) = 0,565$ à $0,556$.

VICENTINI en OMODEI vonden bij 62°,1 $D = 0,8298$ (vloeibaar). Hieruit volgt dus:

$$\left.\begin{aligned} 0,8298 &= D_0\left[1-0\,565\,\frac{335,2}{1770}\right] = 0,893\,D_0 \\ \text{of } &= D_0\left[1-0,556\,\frac{335,2}{1560}\right] = 0,881\,D_0 \end{aligned}\right\},$$

waaruit $D_0 = 0,929$ à $0,942$.

Hieruit volgt voor b_k:

$$\left.\begin{aligned} b_k &= \frac{2\,599 \times 39,1}{0,929 \times 22412} = \frac{101,6}{20825} = 488\,.\,10^{-5} \\ \text{of } b_k &= \frac{2,501 \times 39,1}{0,942 \times 22412} = \frac{97,79}{21120} = 463\,.\,10^{-5} \end{aligned}\right\}.$$

En verder voor a_k:

$$\left.\begin{aligned} a_k &= \frac{1770 \times 48,8\,.\,10^{-4}}{74,29} = \frac{86380}{74,29}\,10^{-4} = 1163\,.\,10^{-4} \\ \text{of } a_k &= \frac{1560 \times 46,3\,.\,10^{-4}}{74,90} = \frac{72230}{74,90}\,10^{-4} = 964,4\,.\,10^{-4} \end{aligned}\right\},$$

gevende $\underline{\sqrt{a_k} = 34,1 \text{ à } 31,1\,.\,10^{-2}}$.

En voor p_k vindt men dan:

$$\left.\begin{aligned} p_k &= \frac{1770}{2185 \times 488\,.\,10^{-5}} = \frac{1770}{10,66} = 166 \text{ atm.} \\ \text{of } p_k &= \frac{1560}{2185 \times 463\,.\,10^{-5}} = \frac{1560}{10,12} = 154 \quad ,, \end{aligned}\right\},$$

waardoor $\log^{10} p_k = 2,220$ à $2,188$ wordt.

Uit de boven bij Natrium afgeleide formule ter berekening van den uitzettingscoëfficient α uit γ vindt men:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{0,565}{1770 - 0,565 \times 363} = \frac{0,565}{1565} = 361\,.\,10^{-6} \\ \text{of } \alpha &= \frac{0,556}{1560 - 0,556 \times 363} = \frac{0,556}{1358} = 409\,.\,10^{-6} \end{aligned}\right\}.$$

En daar experimenteel door HAGEN gevonden is tusschen 70° en 110° C. (middeltemperatuur 90° C. = 363° abs.) $\alpha = 299 . 10^{-6}$, zoo volgt hieruit dat de uit γ met $T = 1770°$ berekende waarde dichter bij de waarheid is dan die met 1560° berekende waarde. (Evenals bij Na zal de uitzetbaarheid bij 90° C. nog wel lager zijn dan de normale waarde bij hoogere temperaturen, zoodat 299 te klein zal wezen. Trouwens, de waarden van HAGEN schijnen alle te klein te zijn. Bij Na moest 278 door de latere bepalingen van VANSTONE tot 325 verhoogd worden).

En thans de dampspanningen. Door HACKSPILL is gevonden:

$t =$ 264	316	331	340	350	360	365	762° C.
$T =$ 537	589	604	613	623	633	638	1035° abs.
$p =$ 0,1	0,75	1,15	1,35	1,75	2,13	2,3	760 mm.
$log^{10} p =$ —1	0,875 (—1)	0,061	0,130	0,243	0,328	0,362	2,881

Uit de boven gevonden waarden van $log^{10} p_k$ vinden wij in mm. $log^{10} p = 5{,}101$ en 5,069, zoodat wij hebben:

$log^{10} \frac{p_k}{p} =$ 6,101	5,226	5,040	4,971	4,858	4,773	4,739	2,220
of = 6,069	5,194	5,008	4,938	4,826	4,740	4,707	2,188
$\frac{T_k}{T} - 1 =$ 2,296	2,005	1,932	1,887	1,841	1,796	1,774	0,7097
of = 1,905	1,648	1,584	1,544	1,504	1,466	1,445	0,5067
gevende $f^{10} =$ 2,66	2,61	2 61	2,63	2,64	2,66	2,67	3,13 → 4,52
of = 3,19	3,15	3,16	3,20	3,21	3,23	3,26	4,32 → 4,34

Uit dezelfde overwegingen als bij Na volgt dus ook hier weder duidelijk, dat de bovenste rij waarden beter is dan de onderste, en dat derhalve $T_k = 1770°$ preferabel is boven 1560°. De grenswaarden van f bij T_k zijn nl. $f_k = 8\gamma = 10{,}40$ à 10,00, of $f_k^{10} = 4{,}52$ à 4,34. Wellicht ligt de juiste waarde van T_k iets beneden 1770° abs.

Voor $\frac{dt}{dp}$ gaf HEYCOCK aan 0,135. Nemen wij $f' = 0{,}46 : 397 = = 0{,}00116$ aan, zoo volgt uit de bij Na afgeleide formule voor f_s^{10} met $T_k = 1770$, $T_s = 1035$:

$$f_s^{10} = \frac{(1035)^2}{1770} \times 0{,}4343 \left[\frac{1}{0{,}135 \times 760} + 0{,}710 \times 0{,}00116 \right]$$

$$= 606 \times 0{,}4343\,(0{,}00975 + 0{,}00082) = 263 \times 0{,}0106 = 2{,}78.$$

Deze waarde kan goed zijn. Zij is grooter dan 2,67 en tevens kleiner dan 3,13 (raaklijn en koorde, zie bij Na). Misschien ligt T_k wederom iets beneden 1770° abs.

5. **Rubidium.** Voor de absolute smelttemperatuur is gevonden 38°,5 + 273,1 = 311°,6. Dit $\times\, 5^1/_3$ geeft $T_k = 1662°$. Voor het kookpunt vonden RUFF en JOH. (1905) 698° C. = 971°,1 abs. Dit × 1,7 geeft 1651. Nemen wij rond 1660 aan. Aan den anderen kant is $311{,}6 \times 4^2/_3 = 1452$, en $971{,}1 \times 1{,}5 = 1457$, gemiddeld en afgerond 1450.

Daardoor wordt $\sqrt{T_k} = 40{,}74$ à 38,08, en dus $2\gamma = 2{,}548$ à 2,447, $\gamma = 1{,}27$ à 1,22. Voor $\gamma : (1 + \gamma)$ vindt men dus 0,560 à 0,550, derhalve volgens onze formule $\lambda = 0{,}922$ à 0,930 en $\varphi = 74{,}60$ à 75,25. Daardoor wordt:

$$\left.\begin{aligned} b_k &= \frac{2{,}548 \times 85{,}45}{1{,}648 \times 22412} = \frac{217{,}7}{36930} = 590\,.\,10^{-5} \\ \text{of} \quad b_k &= \frac{2{,}446 \times 85{,}45}{1{,}673 \times 22412} = \frac{209{,}0}{37500} = 557\,.\,10^{-5} \end{aligned}\right\},$$

daar $D_0 = 1{,}648$ à 1,673 is. Immers bij 38°,5 is volgens HACKSPILL $D = 1{,}475$ (vloeibaar), derhalve volgens de formule, door ons afgeleid:

$$\left.\begin{aligned} 1{,}475 &= D_0\left(1 - 0{,}560\,\frac{311{,}6}{1660}\right) = 0{,}895\, D_0 \\ \text{of} \quad &= D_0\left(1 - 0{,}550\,\frac{311{,}6}{1450}\right) = 0{,}882\, D_0 \end{aligned}\right\}$$

Voor a_k vinden wij dan verder:

$$\left.\begin{aligned} a_k &= \frac{1660 \times 59{,}0.10^{-4}}{74{,}60} = \frac{97940}{74{,}60}\,.\,10^{-4} = 1313.10^{-4} \\ \text{of} \quad a_k &= \frac{1450 \quad 55{,}7.10^{-4}}{75{,}25} = \frac{80770}{75{,}25}\,.\,10^{-4} = 1073.10^{-4} \end{aligned}\right\},$$

gevende $\sqrt{a_k} = 36{,}2$ à $32{,}8.10^{-2}$.

Voor p_k vindt men:

$$\left.\begin{aligned} p_k &= \frac{1660}{2185 \times 590.10^{-5}} = \frac{1660}{12{,}89} = 129 \text{ atm.} \\ \text{of} \quad p_k &= \frac{1450}{2185 \times 557.10^{-5}} = \frac{1450}{12{,}17} = 119 \quad ,, \end{aligned}\right\},$$

waardoor $\log^{10} p_k = 2{,}110$ à 2,076 wordt.

Uit de boven gevonden waarden van γ wordt voor den uitzettingscoëfficient α gevonden, resp. met $T_k = 1660$ en 1450 abs.:

$$\left.\begin{array}{l} \alpha = \dfrac{0,560}{1660 - 0,560 \times 363} = \dfrac{0,560}{1457} = 384 \, . \, 10^{-6} \\ \text{of} \quad \alpha = \dfrac{0,550}{1450 - 0,550 \times 363} = \dfrac{0,550}{1250} = 440 \, . \, 10^{-6} \end{array}\right\},$$

terwijl door HACKSPILL tusschen 40° en 140° C (middeltemperatuur 90° C. = 363 abs.) wordt aangegeven $339 \, . \, 10^{-6}$. Ook hier is de eerste waarde $38 \, . \, 10^{-5}$ dichter bij de experimenteele waarde 34 (die nog wel iets verhoogd zal moeten worden, zie bij Kalium en Natrium) dan de tweede $44 \, . \, 10^{-5}$.

Voor de *dampspanningen* van Rubidium geeft HACKSPILL aan:

$t =$ 250	292	305	330	333	340	346	350	353	356	365	367	698° C.
$T =$ 523	565	578	603	606	613	619	623	626	629	638	640	971°abs.
$p =$ 0,06	0,98	1,46	2,66	2,95	3,29	3,67	4,0	4,25	4,57	5,51	6,14	760 mm.
$log^{10} p =$ 0,778(−2)	0,991(−1)	0,164	0,425	0,470	0,517	0,565	0,602	0,628	0,660	0,741	0,788	2,881

Daar $log^{10} p_k$ in atm. = 2,110 à 2,076 is, zoo is dit in mm. 4,991 à 4,957, en vinden wij vervolgens:

$log^{10} \dfrac{p_k}{p} =$ 6,213	5,000	4,826	4,566	4,521	4,474	4,426	4,389	4,362	4,331	4,250	4,203	2,110
of = 6,179	4,966	4,792	4,532	4,487	4,440	4,392	4,355	4,328	4,297	4,216	4,169	2,076
$\dfrac{T_k}{T} - 1 =$ 2,174	1,938	1,872	1,753	1,739	1,708	1,682	1,664	1,652	1,639	1,602	1,594	0,7096
of = 1,772	1,566	1,509	1,405	1,392	1,365	1,343	1,327	1,317	1,305	1,273	1,266	0,4933
derhalve $f^{10} =$ (2,86)	2,58	2,58	2,60	2,60	2,62	2,63	2,64	2,64	2,64	2,65	2,64	2,97→4,43
of = (3,49)	3,17	3,18	3,22	3,22	3,25	3,27	3,28	3,29	3,29	3,31	3,29	4,21→4,25

Ook hier blijkt de eerste rij waarden dichter bij de waarheid te zijn dan de tweede. Daar f bij T_s nog sterk toenemende is, kunnen de waarden voorbij 4,21 onmogelijk beneden de grenswaarde 4,25 (bij T_k) blijven. Deze grenswaarde is n.l. $f_k = 8\gamma = 10,19$ à 9,79, d.w.z. $f_k^{10} = 4,43$ à 4,25. Misschien ligt T_k iets beneden 1660° abs.

6. Caesium. Eindelijk het laatste lid der groep. Hier is het tripelpunt bij 28°25 C. = 301°,3 abs.; het kookpunt bij 670° C. (RUFF en JOH.) = 943°,1 abs. Zoodat T_k zal liggen tusschen $301,3 \times 5^1/_3 = 1607$, $943,1 \times 1,7 = 1603$, gemiddeld 1605° abs., en $301,3 \times 4^2/_3 = 1406$, $943,1 \times 1,5 = 1415$, gemiddeld en afgerond 1410° abs.

Voor $\sqrt{T_k}$ vindt men dus 40,06 à 37,55, gevende $2\gamma = 2,522$ à 2,427, $\gamma = 1,26$ à 1,21. De waarde van $\gamma : (1 + \gamma)$ wordt 0,558 à 0,548, zoodat $\lambda = 0,924$ à 0,931 wordt, en $\varphi = 74,77$ à 75,36. En voor b_k vinden wij:

$$\left.\begin{aligned} b_k &= \frac{2{,}522 \times 132{,}81}{2{,}061 \times 22412} = \frac{334{,}9}{46190} = 725 \,.\, 10^{-5} \\ \text{of } b_k &= \frac{2{,}427 \times 132{,}81}{2{,}090 \times 22412} = \frac{322{,}3}{46840} = 688 \,.\, 10^{-5} \end{aligned}\right\},$$

aangezien $D_0 = 2{,}061$ à $2{,}090$ is. Immers voor de dichtheid bij het smeltpunt 28°,25 geeft HACKSPILL aan $D = 1{,}845$, zoodat

$$\left.\begin{aligned} 1{,}845 &= D_0 \left(1 - 0{,}558 \frac{301{,}3}{1605}\right) = 0{,}895\, D_0 \\ \text{of } &= D_0 \left(1 - 0{,}548 \frac{301{,}3}{1410}\right) = 0{,}883\, D_0 \end{aligned}\right\}$$

is. En voor a_k vinden wij:

$$\left.\begin{aligned} a_k &= \frac{1605 \times 72{,}5 \,.\, 10^{-4}}{74{,}77} = \frac{116360}{74{,}77} 10^{-4} = 1556 \,.\, 10^{-4} \\ \text{of } a_k &= \frac{1410 \times 68{,}8 \,.\, 10^{-4}}{75{,}36} = \frac{97010}{75{,}36} 10^{-4} = 1287 \,.\, 10^{-4} \end{aligned}\right\},$$

gevende $\sqrt{a_k} = 39{,}4$ à $35{,}9 \,.\, 10^{-2}$.

En voor p_k vinden wij:

$$\left.\begin{aligned} p_k &= \frac{1605}{2185 \times 725 \,.\, 10^{-5}} = \frac{1605}{15{,}84} = 101 \text{ atm.} \\ \text{of } p_k &= \frac{1410}{2185 \times 688 \,.\, 10^{-5}} = \frac{1410}{15{,}03} = 94 \quad ,, \end{aligned}\right\},$$

gevende $log^{10} p_k = 2{,}01$ à $1{,}97$.

De uitzettingscoëfficient laat zich berekenen uit

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{0{,}558}{1605 - 0{,}558 \times 337} = \frac{0{,}558}{1417} = 394 \,.\, 10^{-6} \\ \text{of } \alpha &= \frac{0{,}548}{1410 - 0\ 548 \times 337} = \frac{0{,}548}{1225} = 447 \,.\, 10^{-6} \end{aligned}\right\}.$$

Gevonden werd tusschen 17° en 100° C (gemiddeld 63°,5 C = 337° abs.) door ECKARD en GRAEFE (1900) de waarde $39 \,.\, 10^{-5}$. Daar deze experimenteele waarden bijna overal iets verhoogd moesten worden, teneinde in overeenstemming te komen met de normale uitzetbaarheid bij hoogere temperaturen, door γ gegeven (de oudere waarden van HAGEN voor Caesium liggen nòg lager, n.l. gemiddeld $345 \,.\, 10^{-6}$), zoo is het mogelijk dat de kritische temperatuur van Caesium zal inliggen tusschen 1605° en 1410° abs.

Raadplegen wij dus de dampspanningen. Gevonden is door HACKSPILL:

$t =$ 230	244	272	308	315	330	333	350	365	397		670° C.
$T =$ 503	517	545	581	588	603	606	623	638	670		943° abs.
$p =$ 0,2	0,29	0,99	2,58	3,18	4,27	4,45	6,72	9,01	15,88		760 mm.
$log^{10} p =$ 0,301(−1)	0,462(−1)	0,996(−1)	0,412	0,502	0,630	0,648	0,827	0 955	1,201		2,88 1

Voor $log^{10} p_k$ in mm. vinden wij 4,886 à 4,853, en is verder:

$log^{10} \frac{p_k}{p} =$	5,585	5,424	4,891	4,475	4,384	4,256	4,238	4,059	3,932	3,686	2 006
of =	5,552	5,391	4,857	4,441	4,351	4,223	4,205	4,026	3,898	3,652	1,972
$\frac{T_k}{T} - 1 =$	2,191	2,104	1,945	1,762	1,730	1,662	1,649	1,576	1.516	1,396	0,702
of =	1,803	1,727	1,587	1,427	1,398	1,338	1,327	1,263	1,210	1,104	0,495
dus $f^{10} =$	2,55	2,58	2,51	2,54	2,53	2,56	2,57	2,58	2,59	2,64	2,86→4,38
of =	3,08	3,12	3,06	3,11	3,11	3,16	3,17	3,19	3,22	3,31	3,98→4,22

Ook uit deze waarden van f blijkt duidelijk, dat de ware kritische temperatuur zal inliggen tusschen 1605 en 1410. De grenswaarden van f bij T_k zijn $f_k = 8\gamma = 10{,}09$ à 9,71, dus $f_k^{10} = 4{,}38$ à 4,22. De waarde $f_s^{10} = 2{,}86$ ligt iets te ver van 4,38 af; de waarde 3,98 ligt er te dicht bij.

7. Recapitulatie dezer groep. Nemen wij, overeenkomstig het verloop der dampspanningsfactoren f, de kritische temperatuur van Natrium 2000° abs. aan, d. w. z. $^1/_9$ van het verschil tusschen 1970° en 1730° *hooger* dan de eerste dezer waarden. Verder die van Kalium = 1710°, d. w. z. $^2/_7$ van het verschil tusschen 1770° en 1560° abs. *lager* dan 1770; die van Rubidium = 1590°, d. w. z. $^1/_3$ van het verschil tusschen 1660° en 1450° lager dan 1660°; die van Caesium = 1510°, d. w. z. $^1/_2$ van het verschil tusschen 1605° en 1410° lager dan de eerste waarde. Eindelijk die van Lithium, op grond der waarde van b_k (die wij = 145 . 10^{-5} aannemen), midden tusschen 2410° en 2700°, d. w. z. = 2550°, zoo verkrijgen wij het volgende overzicht

	T_{tr}	T_s	T_k	$\frac{T_k}{T_{tr}}$	$\frac{T_k}{T_s}$	γ	$b_k \times 10^5$	$\sqrt{a_k} \times 10^2$	p_k (atm.)	f Tr.—kp.	f_k^{10}
Lithium	452	1450?	2550	5,6	1,76?	1,46	145	**22,6**	806	—	5,1
Natrium	371	1156	2000	5,4	1,73	1,35	266	**26,9**	343	2,9 3,5	4,7
Kalium	336	1035	1710	5,1	1,65	1,29	481	**33,2**	163	2,8—3,4	4,5
Rubidium	312	971	1590	5,1	1,64	1,25	579	**35,1**	126	2,8—3,4	4,4
Caesium	301	943	1510	5,0	1,60	1,24	707	**37,7**	98	2,8 3,4	4,3

Dit zijn de *waarschijnlijkste* waarden, welke uit de ons ten dienste staande gegevens met vrij groote zekerheid volgen. De onnauwkeurigheid zal hoogstens 1 à 2 °/₀ bedragen.

Wat de waarden van b_k betreft, zoo merken wij hier slechts op dat deze zich *ongeveer* verhouden als 1 : 2 : 4 : 5 : 6. Immers 145 : 1 = 145, 266 : 2 = 133, 481 : 4 = 120, 579 : 5 = 116, 707 : 6 = 118.

Uit de zooeven door K. ONNES c.s. bepaalde waarden van T_k en p_k bij *Waterstof* zou voor b_k volgen de waarde $59 \,.\, 10^{-5}$ (per Gr. atoom), d.i. juist de *helft* van de middelwaarde 118 bij K : 4, Rb : 5 en Cs : 6. Zoodat de verhouding der b-waarden bij H tot Cs zou worden als $^1/_2 : 1^1/_4 : 2^1/_8 : 4 : 5 : 6$.

Wellicht zullen de verhoudingsgetallen bij Li en Na later bij nauwkeuriger kennis van sommige gegevens tot 1 en 2 afgerond moeten worden.

En wat de waarden van $\sqrt{a_k}$ betreft, waarvoor men afgerond kan schrijven 23, 27, 33, 35, 37,5 — er blijkt daaruit weer dat al deze metalen *atomistisch* optreden met de zeer verhoogde valentie-aantrekkingen. Waren zij tot Li_2, Na_2, etc. verbonden, dan zouden zich slechts (per G.-atoom) de „*rest*"-aantrekkingen 3, 5, 7, 9, 11 geopenbaard hebben. Bij Li is het mogelijk dat nog ongedissocieerde moleculen Li_2 bij T_k aanwezig zijn (de abnormaal lage waarde 23 zou daarop wijzen), maar het is ook mogelijk dat dit niet het geval is. Al deze kwesties moeten voorloopig onbeantwoord blijven tot het *geheele* periodieke systeem is onderzocht.

In een volgend Artikel de nevengroep Cu-Ag-Au, benevens Mangaan en de IJzer-Platinagroep.

Clarens, Juni 1917.

Wiskunde. — De Heer BROUWER biedt een mededeeling aan van den Heer B. P. HAALMEYER: „*Over elementairoppervlakken der derde orde*". (Tweede mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer HENDRIK DE VRIES).

§ 4. *Is A keerpunt in één en niet meer dan één vlak α, dan is α raakvlak.*

Zij a keerpuntsraaklijn en K_1 en K_2 de takken die in A samenkomen. Binnen elke omgeving van A zijn de takken K_1 en K_2 verbonden door een puntverzameling I en een andere II welke beide tot F^3 behooren. I en II hebben weer geen punten gemeen en zijn de (1,1) continue beelden van vlakke gebieden I_1 en II_1 welke Jordansch karakter hebben in de buurt van het met A correspondeerende punt A_1. Verder behooren binnen zekere eindige omgeving van A alle punten van F^3 tot $I + II + K_1 + K_2$.

Zij EF een rechtelijnsegment in α dat de takken K_1 en K_2 snijdt. Stel nu I en II lagen aan denzelfden kant van α. Laten we dan van dien kant een evenwijdig lijnsegment tot EF convergeeren dan zou dit ten slotte minstens twee punten gemeen krijgen met I en eveneens twee met II: een ongerijmdheid. I en II liggen dus aan verschillende kanten van α, bijv. I boven en II onder α.

Zij β een vlak door A dat de keerpuntsraaklijn a niet bevat. A kan in β niet zijn keerpunt ($\beta \neq \alpha$) maar op grond van de § § 1 en 3 kan A in β ook niet zijn geïsoleerd punt of dubbelpunt. Resteeren dus de mogelijkheden dat A in β is gewoon punt of buigpunt. Op de snijlijn van α en β telt punt A dubbel in α en moet volgens de hulpstelling (pag. 74) dus ook dubbel tellen op die snijlijn in β. Dit nu is onmogelijk wanneer A in β buigpunt is. Blijft dus over de mogelijkheid dat A in β gewoon punt is en daar A dubbel telt in β op de snijlijn met α is die snijlijn dus raaklijn.

Er is dus aangetoond dat in elk vlak dat de keerpuntsraaklijn niet bevat A gewoon punt is met raaklijn in α.

Blijft over te beschouwen een doorsnede van F^3 in een vlak b ($\neq \alpha$) door de keerpuntsraaklijn a. Zij b een lijn door A in β ($\neq \alpha$). We beschouwen een fundamentaalreeks van vlakken $\beta_1, \beta_2, \beta_3 \dots$

gaande door b en convergeerende tot β. De snijlijnen van α en $\beta_1, \beta_2 \ldots \beta$ noemen we respectievelijk $a_1, a_2 \ldots a$ (alle gaande door A). In elk der vlakken β_n wordt α in A aangeraakt (gewone raking). Men toont gemakkelijk aan dat deze raking steeds van denzelfden kant plaats grijpt. We hebben dit resultaat echter niet noodig en denken ons maar een deelreeks waarbij de raking wel van denzelfden kant plaats vindt, laat ons zeggen van boven α. De keerpuntsraaklijn a wordt door A in twee halflijnen verdeeld, zij a' de halflijn die uit A vertrekt in dezelfde richting als de keerpuntstakken en a'' de andere. De correspondeerende halflijnen bij de naderende lijnen noemen we $a_1', a_2' \ldots$ respectievelijk $a_1'', a_2'' \ldots$

In elk der vlakken β_n vertrekt uit A een tak boven α in de richting van a_n''. Dezelfde redeneering toepassende, die gebruikt is bij het onderzoek van de doorsnede in een vlak door een nadere raaklijn van een dubbelpunt, blijkt dat in β de limiettak van A uitgaat boven α en in de richting van a''. De lijn a heeft slechts het punt A met F^3 gemeen, en aangezien A in β niet kan zijn dubbel- of keerpunt blijft slechts over de mogelijkheid dat A in β is buigpunt met a tot raaklijn.

α blijkt dus inderdaad raakvlak te zijn.

§ 5. *Is A keerpunt in twee verschillende vlakken, dan is A uitzonderingspunt.*

In § 1 is bewezen dat wanneer A geïsoleerd is in een vlak α, dan is α raakvlak of A is uitzonderingspunt. In het eerste geval bleek A *gewoon punt* te zijn in elk vlak behalve α. Wanneer we dus weten dat er vlakken zijn waarin A *keerpunt* is en we willen aantoonen dat A uitzonderingspunt is, dan is het voldoende te bewijzen dat er een vlak bestaat waarin A geïsoleerd is.

A is keerpunt in twee verschillende vlakken. We onderscheiden twee gevallen naarmate de keerpuntsraaklijnen *al* dan *niet* samenvallen.

Eerste geval: A is keerpunt in de vlakken α en β en de snijlijn a dezer vlakken is de gemeenschappelijke keerpuntsraaklijn. Zij γ een vlak door A dat de lijn a *niet* bevat. Het punt A telt in α dubbel op de snijlijn van α en γ, en volgens de hulpstelling (pag. 74) telt A dus ook dubbel op deze snijlijn in γ. Hetzelfde geldt voor de snijlijn van β en γ. In γ hebben we dus twee verschillende lijnen waarop A dubbel telt, dus in γ is A hetzij geïsoleerd-, hetzij dubbel-, hetzij keerpunt. Wanneer A keerpunt is in γ, dan is A dus keerpunt in twee vlakken (α en γ) zonder dat de raaklijnen samenvallen. Dit wordt behandeld bij het *tweede geval.*

Om dus aan te toonen dat A in γ geisoleerd is resteert hier slechts te bewijzen dat A niet kan zijn dubbelpunt in γ.

Zij c een willekeurige lijn door A in γ, verschillend van de snijlijnen met α en β. Laten we γ om c wentelen. Wanneer in eenigen stand van γ het punt A geïsoleerd is, dan is ons doel bereikt. Het alternatief is dat A dubbelpunt is in alle vlakken door c behalve het vlak door c en a. Op grond van de ontwikkelingen van § 3 (pag. 70 en 71) blijkt dat de eenige manier om dadelijke contradictie te voorkomen is, aan te nemen, dat A keerpunt is in het vlak door c en a. Maar c was een willekeurige lijn in γ (niet gelegen in α of β) dus elk vlak door a zou een keerpunt in A moeten hebben en de redeneering van pag. 65 toont dat A dan geisoleerd is in elk vlak dat a niet bevat.

Tweede geval: A is keerpunt in α en β en de keerpuntsraaklijnen vallen niet *samen*. De snijlijn a van α en β is dus in geen dier beide vlakken keerpuntsraaklijn, daar zij behalve A nog een punt met F^3 gemeen heeft. Het in fig. 6 aangegeven geval omsluit dus alle mogelijkheden. Laat $B\,E\,F\,C\,D$ een vlak $\perp$ a zijn. De halfvlakken

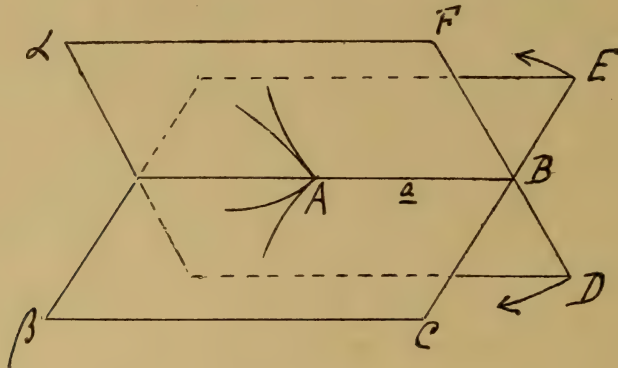


Fig. 6.

aE en aD bevatten geen punten van F^3 binnen zekere eindige omgeving van A. Op pag. 61 is bewezen dat wanneer A in een vlak α geisoleerd is, dat dan aan één kant van α een omgeving van A bestaat die geen punten van F^3 bevat. Het bewijs berustte geheel op de analysis situs, dus is het van geen belang of de halfvlakken waarin α verdeeld wordt door een lijn door A, een hoek van 180° met elkaar maken of eenigen anderen hoek (=|= nul). Dit toepassende op het geval van fig. 6 blijkt dat een eindige omgeving van A bestaat die geen punten van F^3 bevat in het deel der ruimte gelegen tusschen de halfvlakken aE en aD en waarin de halfvlakken aF en aC *niet* zijn gelegen (in de halfvlakken aF en aC komen takken

in A dus in dezen hoek tusschen aE en aD is A zeker *niet* geisoleerd).

Laat halfvlak aE om a wentelen naar aF en aD naar aC zooals de pijlen aangeven. Voor aE bestaat hetzij een *laatste* stand waarin A *wel,* hetzij een *eerste* waarin A *niet* geisoleerd is. Zij deze aE_1. Eveneens aD_1 voor aD. Wanneer de hoek tusschen aE_1 en aD_1 waarbinnen aF en aC liggen $< 180°$ is dan kunnen dadelijk vlakken worden aangegeven waarin A geisoleerd is. Resteeren dus te beschouwen de gevallen dat de hoek $\geq 180°$ is.

In elk halfvlak door a, waarin A niet geïsoleerd is, komen zeker twee takken in A samen, want indien slechts één tak naar A kwam, dan zou de voortzetting van dien tak in het complementaire halfvlak liggen en deze twee takken zouden binnen elke omgeving van A samenhangen aan beide zijden van dat vlak, dus zouden er door a in het geheel geen halfvlakken gaan waarin A geisoleerd is.

Op grond hiervan zou, wanneer de hoek tusschen aE_1 en $aD_1 > 180°$ is, een eindige hoek bestaan waarbinnen alle vlakken door a een dubbelpunt in A vertoonen. Zij γ een vlak door a *binnen* dezen hoek. Laten de halfvlakken door a, waarin A ondersteld is keerpunt te zijn, *beneden* γ liggen. Wordt γ om a gedraaid, dan blijft A bij beide draaiingsrichtingen aanvankelijk dubbelpunt. In γ gaan van A uit 4 takken die we achtereenvolgens noemen AP, AQ, AR en AS. Zij de lijn a gelegen tusschen AP en AS en dus ook tusschen AQ en AR. Laat b een lijn zijn door A in γ gelegen tusschen AP en AQ en dus ook tusschen AR en AS en zij β een willekeurig vlak door b. In β arriveeren in A twee takken van *boven* γ, want *boven* γ hangt AP met AQ en AR met AS samen. Het alternatief dat *boven* γ AP met AS en AQ met AR samenhangt is uitgesloten, daar in de vlakken door a waarin A keerpunt is, de takken in A komen van *beneden* γ.

De takken in β welke van boven γ in A samenkomen, kunnen geen keerpunt in A vormen, want in dat geval zou A in hoogstens *één* halfvlak door a geïsoleerd kunnen zijn. Evenmin kan A een gewoon punt zijn op de genoemde takken in β met b tot raaklijn. Nemen we namelijk een oogenblik aan dat dit wel zoo is, dan kan men het vlak γ om a draaien tot den stand γ' zóó dat de snijlijn van γ' en β drie verschillende punten gemeen heeft met de kromme in β. Mits echter de draaiing klein genoeg is, blijft A dubbelpunt in γ' en de snijlijn van γ' en β zou dus minstens vier punten gemeen hebben met de kromme in γ': een ongerijmdheid.

In β komen twee takken in A van boven γ, maar we zagen dat A in β niet geïsoleerd- of keerpunt kan zijn, dus is A dubbelpunt in β. β is een willekeurig vlak door b, dus *elk* vlak door b vertoont

22

een dubbelpunt in A en de onmogelijkheid hiervan is aangetoond op pag. 71.

Resteert nu dus nog het geval te beschouwen dat de hoek tusschen de halfvlakken aE_1 en aD_1 gelijk is aan 180°. In het voorgaande bleek dat in elk halfvlak waarin A niet geïsoleerd is, twee takken in A samenkomen, dus voor het vlak aE_1 en aD_1 bestaan a priori vier mogelijkheden:

1. A is dubbelpunt.
2. A is gewoon punt met a tot raaklijn.
3. A is keerpunt.
4. A is geïsoleerd punt.

Om het bestaansbewijs van een vlak waarin A geïsoleerd is, te voltooien, laten we achtereenvolgens zien dat de onderstellingen 1, 2 en 3 tot contradicties voeren.

1. Zij γ het vlak van $a\,E_1$ en $a\,D_1$. Hierin vertrekken vier takken uit het dubbelpunt A: achtereenvolgens AP, AQ, AR en AS. De lijn a ligt weer tusschen AS en AP en dus ook tusschen AQ en AR. De halfvlakken α en β waarin A keerpunt is, denken we ons weer beneden γ gelegen. In de complementaire halfvlakken is A geïsoleerd, dus *boven* γ hangt AP met AQ en AR met AS samen, terwijl *beneden* γ AS met AP en AQ met AR is verbonden. Deze laatste twee verbindingen gaan via de keerpuntstakken in α en β. Zij d een lijn door A in γ tusschen de takken AP en AQ en dus ook tusschen AR en AS, en zij δ een willekeurig vlak door d. In vlak δ komen twee takken in A van boven γ. Deze takken raken beide aan d, aangezien A geïsoleerd is in *elk* halfvlak door *a boven* γ. In δ is A dus gewoon punt met d tot raaklijn en de raking heeft plaats van boven, dus beneden γ is het punt A geïsoleerd in vlak δ. Dit blijft zoo voor elken stand van vlak δ (door d), maar dan is het onmogelijk dat de keerpuntstakken in α (of β) binnen elke omgeving van A samenhangen met de takken welke in γ van A uitgaan.

2. Zij γ weer het vlak van $a\,E_1$ en $a\,D_1$. Hierin is A gewoon punt met a tot raaklijn. In een der beide halfvlakken waarin a het vlak γ verdeelt, is A dus geïsoleerd. De halfvlakken waarin A ondersteld is keerpunt te zijn, denken we ons weer beneden γ. Zij d een lijn door A in γ welke drie verschillende punten met F^3 gemeen heeft en zij δ een vlak door $d\,(=\!|\!=\gamma)$. In elk halfvlak door a boven γ is A geïsoleerd en in elk halfvlak door a beneden γ is A niet geïsoleerd. Laten we dus halfvlakken door a van beneden convergeeren tot het halfvlak van γ waarin A geïsoleerd is, dan zullen in die naderende halfvlakken ovalen welke door A gaan en aan a

raken, zich tot het punt A samentrekken. Dit beteekent dat in vlak δ het punt A minstens dubbel telt op d, maar d heeft nog twee andere punten met F^3 gemeen en we verkrijgen dus een ongerijmdheid.

3. A is keerpunt in γ met b (=|= a) tot raaklijn. De oorspronkelijke keerpuntshalfvlakken α en β denken we ons weer beneden γ. In halfvlakken door a die van beneden convergeeren tot het halfvlak van γ, waarin A geïsoleerd is, liggen weer ovalen, die in A aan a raken en zich tot A samentrekken. Zij c een lijn in γ door A (=|= a en =|= b). De samentrekkende ovalen maken dat c raaklijn in A is in elk vlak (=|= γ). Verder is in al deze vlakken A gewoon punt aangezien c nog een ander punt met F^3 gemeen heeft. c was een willekeurige lijn door A in γ (=|= a en =|= b) dus in *elk* vlak door A (behalve die door a of b) raakt de kromme in A van beneden aan de snijlijn met γ.

Beschouwen we nu een van de oorspronkelijke halfvlakken met keerpunt in A bijvoorbeeld α. De redeneering van pag. 72 toepassende blijkt dat elke lijn door A in α (behalve a en de keerpuntsraaklijn in α) raaklijn moet zijn in punt A in elk vlak door die lijn (behalve α en het vlak door die lijn en b). Dit is echter in strijd met het hierboven verkregen resultaat dat in elk vlak door A (behalve die door a of b) A gewoon punt is met raaklijn in γ.

§ 6. *Door A gaat minstens één vlak waarin A is, hetzij geisoleerd-, hetzij dubbel-, hetzij keerpunt.*

Stel A is gewoon punt in twee vlakke doorsneden zoodanig dat de beide raaklijnen a en b in A niet samenvallen. In het voorgaande is bewezen de hulpstelling dat wanneer A dubbel telt op een lijn in een vlak, het dubbel telt op die lijn in elk vlak door die lijn. Op grond hiervan zou A hier in het vlak door a en b dubbel tellen op twee verschillende lijnen a en b en in dat vlak dus zijn geïsoleerd-, dubbel-, of keerpunt. Resteert dus te bewijzen dat door een willekeurig punt A van F^3 zeker twee vlakke doorsneden gaan met gewone punten in A en niet samenvallende raaklijnen. Behalve geïsoleerde-, dubbel-, keer- en gewone punten zijn er nog slechts buigpunten. We laten eerst zien dat niet alle doorsneden door A buigpunten in A kunnen vertoonen.

Door A brengen we een lijn a die nog een ander punt met F^3 gemeen heeft en dus nooit buigpuntsraaklijn kan zijn. Stel elk vlak door a snijdt F^3 volgens een kromme met buigpunt in A. In elk halfvlak door a gaat van A uit een convexboog die aanvankelijk boven of beneden de raaklijn in A ligt (volgens ondersteld behoort geen rechte door A geheel tot F^3). We komen nu tot een tegen-

strijdigheid als we kunnen aantoonen dat geen halfvlak waarin de convexboog eerst boven (onder) de raaklijn in A ligt, grensstand kan zijn van halfvlakken met convexbogen aanvankelijk onder (boven) de raaklijn.

Stel de door a gaande halfvlakken $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots$ naderen tot α. Laten de correspondeerende halfraaklijnen zijn $b_1, b_2, b_3 \ldots b$. In $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots$ liggen de convexbogen aanvankelijk onder $b_1, b_2 \ldots$, in α echter boven b. De lijnen $b_1, b_2, b_3 \ldots$ hebben zeker een limietstand b' in α door A. Drie gevallen zijn mogelijk: b' kan liggen boven b, onder b of met b samenvallen. *Geval* 1: Tusschen b en b' trekken we door A een halflijn b'' die de van A uitgaande convexboog in een tweede punt B snijdt. We denken ons een vlak β'' door b'' b.v. $\perp \alpha$. De vlakken $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots$ snijden β'' respect. in $b_1'', b_2'', b_3'' \ldots$ Uit $b_1, b_2 \ldots$ lichten we een fundamentaalreeks die b' tot eenig grenselement heeft: $b_{n_1}, b_{n_2} \ldots$ Bijbehoorende: $\alpha_{n_1}, \alpha_{n_2} \ldots$ en $b''_{n_1}, b''_{n_2}, b''_{n_3} \ldots$ Begint men de reeks ver genoeg dan liggen de halflijnen b_{n_1} enz. boven b''_{n_1} enz. In elk der naderende vlakken gaat dan van A een tak uit tusschen b_{n_1} en b''_{n_1} enz. Om nu te zorgen dat in het limietvlak geen tak van A uit gaat tusschen b' en b'' is noodzakelijk dat de takken in de naderende vlakken b''_{n_1} enz. snijden in tot A naderende punten (we herinneren er aan dat de lijnen b_{n_1} als buigpuntsraaklijnen alleen A met F^3 gemeen hebben). We zien dus dat b'' in β'' raaklijn in A is. Had deze doorsnede in β'' echter buigpunt in A dan zou b'' dus vier punten met F^3 gemeen hebben, n.l. 3 in A en 1 in B.

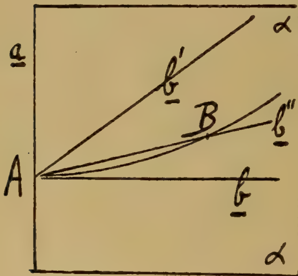


Fig. 7.

Geval 2: De lijn a heeft beneden A misschien 1 of 2 punten met F_3 gemeen. Zij C het dichtsbijzijnde. Zij $b_{n_1}, b_{n_2} \ldots$ weer reeks die alleen tot b' nadert. In $\alpha_{n_1}, \alpha_{n_2} \ldots$ gaan krommen van A uit tusschen b_{n_1} en a naar beneden, die gaan of naar het oneindige of naar C, of naar het verder gelegen snijpunt van a met F^3. Bij de limiet moet dan echter voor elke q zoodanig dat $AC > q > o$ een punt P van F^3 in α liggen, zoodanig, dat $AP = q$ en welk punt P gelegen is hetzij op b, hetzij op a hetzij in den benedenhoek tusschen b en a. We komen dus weer tot een tegenstrijdigheid.

Geval 3 wordt geheel op dezelfde wijze behandeld als *geval* 2.

We hebben dus aangetoond dat door A zeker een doorsnede gaat waarvan A niet is buigpunt. Is A hiervan ook niet geïsoleerd-, dub-

bel-, of keerpunt dan is A dus gewoon punt. Zij α het vlak der doorsnede en a de raaklijn in A. De lijn a heeft nog een ander punt C met F^3 gemeen. Wentelt α om a dan blijft A dubbel en C enkel tellen. Dus aannemende dat A nooit geïsol.-, dubbel-, of keerpunt is, moet A op elke vlakke doorsnede door a zijn gewoon punt met a tot raaklijn. We laten α om a wentelen en letten op beide halfvlakken waarin a het vlak α verdeelt. We zien dat minstens eenmaal een halfvlak, waarin in zekere omgeving van A geen punten van F^3 liggen, limiet is van halfvlakken waarin convexbogen gelegen zijn die in A aan a raken. Zij α' deze stand en $\alpha_1', \alpha_2', \alpha_3'$ .... een fundamentaalreeks van naderende halfvlakken.

Ten einde dat A in *halfvlak* α' geïsoleerd is, is noodig dat de krommen die in α'_1, α'_2 .... aan a in A raken zijn krommen van de tweede orde die zich uitsluitend tot A samentrekken (mits we maar ver genoeg in de reeks van naderende vlakken beginnen). Nemen we in het vlak van α' de lijn b door A die nog twee andere punten B en C met F^3 gemeen heeft. Zij β het vlak door $b \perp \alpha'$ $\alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3$ .... snijden β volgens b_1, b_2, b_3 ... Elk der lijnen b_1, b_2 ... snijdt het bij het vlak behoorende ovaal in een tweede van A verschillende punt, welke punten tot A naderen als we voortgaan in de reeks. In vlak β zou b dus raaklijn in A zijn maar dit is onmogelijk daar b bovendien nog de punten B en C met F^3 gemeen heeft.

De stelling van deze paragraaf is hiermede bewezen.

Tweede deel. Zij A een gewoon punt van de doorsnede van F^3 met een vlak α en zij a een gewone snijlijn door A in α.

Stelling 1: *Convergeert een fundamentaalreeks van lijnen in R_3 tot lijn a, dan zullen deze lijnen op den duur punten van F^3 dragen die tot A convergeeren.*

Bewijs: Laten AB en AC de takken zijn die in A in vlak α samenkomen, en $B'C'$ een lijnsegment dat zoowel boog AB als boog AC snijdt. Uit de stelling van Jordan voor de ruimte volgt dat er dubbele samenhang bestaat tusschen de takken AB en AC door middel van twee puntverzamelingen I en II zonder gemeenschappelijke punten. Lagen I en II aan dezelfde zijde van α en laten we dan van die zijde evenwijdige lijnsegmenten tot $B'C'$ naderen, dan zouden deze op den duur twee punten met I en twee met II gemeen krijgen, wat onmogelijk is. I en II liggen dus aan verschillende zijden van α. In elke omgeving van A liggen dus punten van F^3 zoowel boven als beneden α.

De omgeving van A op F^3 is het (1,1) continue beeld van de

omgeving van een punt in een plat vlak. Hieruit volgt dat de punten van R_3 binnen een zekere eindige omgeving van A, voor zoover ze niet op F^3 liggen, behooren tot een van twee gebieden G_1 en G_2 welke, althans binnen die eindige omgeving van A, niet samenhangen. F^3, de gemeenschappelijke grens van deze gebieden, heeft Jordansch karakter.

We toonden aan dat binnen elke omgeving van A punten van F^3 voorkomen zoowel boven als beneden α. Zij $A_1, A_2, A_3 \ldots$ een fundamentaalreeks van punten die van boven en $A_1', A_2', A_3' \ldots$ die van beneden tot A naderen. A_1 en A_1' zijn verbindbaar door een weg die geheel tot G_1, en door een weg die geheel tot G_2 behoort. Eveneens A_2 met A_2', A_3 met A_3' enz. Gaan we ver genoeg in deze reeks dan volgt uit de Unbewalltheit dat deze wegen geheel liggen binnen een willekeurig kleine omgeving van A. Elk van deze wegen verbindt echter een punt boven α met een punt beneden α en het is dus onvermijdelijk, dat in vlak α, binnen elke omgeving van A, zoowel punten van G_1 als van G_2 voorkomen. Hieruit volgt dat in vlak α het gebied aan de eene zijde van den convexboog BAC behoort tot G_1 en dat aan de andere zijde tot G_2.

We kiezen op lijn a de punten D en E aan verschillende zijden van A. D behoort tot G_1, E tot G_2. Om D bestaat dus een eindige bol b_1 zoódanig dat de inwendige punten alle tot G_1, en om E een bol b_2 zoodanig dat alle inwendige punten tot G_2 behooren.

Laat nu de fundamentaalreeks van lijnen $a_1, a_2, a_3 \ldots$ tot a convergeeren. Laten op deze lijnen respectievelijk de punten $D_1, D_2, D_3 \ldots$ tot D en $E_1; E_2, E_3 \ldots$ tot E convergeeren. $D_1, D_2 \ldots$ komen op den duur binnen bol b_1 en behooren dan tot G_1, $E_1, E_2 \ldots$ komen tenslotte binnen b_2 en behooren dan tot G_2. Voor n grooter dan zekere eindige waarde ligt dus op het eindige segment $D_n E_n$ van a_n minstens één punt van F^3 en deze punten kunnen alleen tot A convergeeren, daar dit het eenige punt van F^3 is op het segment DE van a [1]).

Stelling 2: Convergeeren de vlakken $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots$ tot α dan bestaat de doorsnede van F^3 met α uit de limietverzameling van de doorsneden met α_n plus misschien een geisoleerd punt.

Dat de doorsnede in α zeker bevat de geheele limietverzameling van de doorsneden in α_n volgt uit het afgesloten zijn van F^3.

---

[1]) Het bewijs vaa *stelling 1* gaat onveranderd door voor het geval dat A gelegen mocht zijn op een rechte van F^3, mits deze rechte niet in vlak α ligt. Dit resultaat komt later te pas.

Op grond van *stelling* 1 blijkt dat een *gewoon* punt in α zeker grenspunt is van de doorsneden in α_n. Voor een *buigpunt* in α wordt dit op volkomen analoge wijze aangetoond. Het bewijs dat een *dubbel-* of *keerpunt* in α grenspunt is van de doorsneden in α_n is licht te voeren als we ons herinneren den samenhang van de uit een dergelijk punt vertrekkende takken, welke in het *eerste deel* is behandeld.

Resteert dus een eventueel geisoleerd punt in α. Dat een dergelijk punt geen grenspunt van de doorsneden in α_n *behoeft* te zijn, ziet men gemakkelijk aan voorbeelden van cubische oppervlakken.

Stelling 3: *Het raakvlak aan F^3 verandert continu met het raakpunt.*

Bewijs: Laten de punten $A_1, A_2, A_3 \ldots.$ van F^3 naderen tot A. Als $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots \alpha$ de correspondeerende raakvlakken zijn dan is dus te bewijzen dat $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots$ tot α en niets anders dan α convergeeren. Stel $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots.$ hadden een van α verschillend limietvlak β, dat natuurlijk in ieder geval door A gaat. Uit vroegere resultaten volgt dat A in vlak β is hetzij gewoon punt, hetzij buigpunt. In elk geval is in β dus een lijn a door A aan te wijzen welke drie verschillende punten A, B en C met F^3 gemeen heeft, Zij $a_1, a_2, a_3 \ldots$ een fundamentaalreeks van lijnen respectievelijk gaande door $A_1, A_2, A_3 \ldots$ en gelegen in $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots.$, welke convergeeren tot de lijn a in het limietvlak β, (deze lijnen $a_1, a_2 \ldots.$ kunnen op verschillende wijzen door een eenvoudige afspraak worden vastgelegd). Uit *stelling* 1 volgt dat voor $n >$ zekere eindige waarde de lijnen a punten B_n en C_n van F^3 dragen welke respectievelijk tot B en C convergeeren. Maar in elk vlak α_n telt A_n als raakpunt dubbel op elke lijn, dus zouden er lijnen te vinden zijn welke vier punten met F^3 gemeen hebben, wat onmogelijk is.

Stelling 4. *Een elliptisch*[1]) *punt F^3 kan slechts grenspunt zijn van elliptische punten.*

Bewijs: Laten de punten $A_1, A_2, A_3 \ldots.$ van F^3 naderen tot A. Bijbehoorende raakvlakken $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots. \alpha$. Stel A was voor elke n dubbelpunt of keerpunt in α_n. Dan ging dus van A_n in α_n een tak uit die tot het oneindige reikt, maar dan kon A in het limietvlak onmogelijk geisoleerd zijn, aangezien een fundamentaalreeks van

[1]) Ter afkorting zullen we punten van F^3 welke in het raakvlak zijn geïsoleerd, dubbelpunt of keerpunt respectievelijk noemen elliptische, hyperbolische en parabolische punten. Behalve deze soorten kan F^3 eventueel nog bevatten een uitzonderingspunt waarvan het karakter vroeger is besproken.

samenhangende verzamelingen elk met breedte grooter dan een eindige waarde p niet tot een enkel punt kunnen convergeeren.

Stelling 5: *Een hyperbolisch punt van* F^3 *kan slechts grenspunt zijn van hyperbolische punten.*

Bewijs: $A_1, A_2, A_3 \ldots$ naderen weer tot A. Bijbehoorende raakvlakken $\alpha_1\ \alpha_2\ \alpha_3 \ldots \alpha$. A is ondersteld hyperbolisch te zijn. We laten zien dat de aanname dat A_n voor elke n elliptisch of parabolisch is tot tegenstrijdigheid voert. De punten der ruimte binnen een zekere eindige omgeving van A welke niet op F^3 liggen, behooren tot een van twee gebieden G_1 en G_2, welke althans binnen die omgeving van A, niet samenhangen. Uit de ontwikkelingen gegeven bij het bewijs van *stelling* 1 volgt, dat, wanneer we rondgaan om een hyperbolisch punt in het raakvlak, we beurtelings G_1 en G_2 doorkruisen en wel gaan we tweemaal door G_1 en tweemaal door G_2. Bij een parabolisch punt gaan we op dezelfde wijze eenmaal door G_1 en eenmaal door G_2, terwijl in het raakvlak van een elliptisch punt een eindige omgeving van het raakpunt geheel tot een der gebieden behoort b.v. tot G_1. Een willekeurige lijn door een elliptisch punt in het raakvlak behoort dus aanvankelijk aan beide zijden van het raakpunt tot hetzelfde gebied. Bij een parabolisch punt is dit eveneens het geval mits we de keerpuntsraaklijn uitsluiten.

Uit de reeks van naderende vlakken $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots$ lichten we een deelreeks $\alpha_{n_1}, \alpha_{n_2}, \alpha_{n_3} \ldots$ zoodanig dat in elk van deze elke lijn door het raakpunt $A_{n_1}, A_{n_2}, A_{n_3} \ldots$ steeds naar beide zijden vertrekt in hetzelfde gebied b.v. G_1. (Eventueele keerpuntsraaklijnen weer uitgesloten). In het limietvlak α kiezen we twee punten B en C behoorende tot G_2 en diametraal gelegen t.o.v. A. Laten b_1 en b_2 bollen zijn respectievelijk om B en C en zoodanig dat alle inwendige punten tot G_2 behooren. Zij a de lijn door C, A en B. Laat $a_{n_1}, a_{n_2} \ldots$ zijn een fundamentaalreeks van lijnen respectievelijk door $A_{n_1}, A_{n_2} \ldots$ en gelegen in $\alpha_{n_1}, \alpha_{n_2} \ldots$, welke tot a convergeeren en welke geen van alle keerpuntsraaklijn zijn (deze convergeerende lijnen kunnen weer door een eenvoudige afspraak worden vastgelegd). Op den duur zullen deze lijnen $a_{n_1}, a_{n_2} \ldots$ door het binnengebied der bollen b_1 en b_2 gaan, maar dan is de toestand zoo dat een lijn die vanuit een dubbeltellend punt naar beide zijden in G_1 vertrekt, verderop aan beide zijden weer punten van G_2 draagt. Aan beide zijden zal F^3 dus weer opnieuw gesneden moeten worden en we hebben dus lijnen geconstrueerd die minstens vier punten met F^3 gemeen hebben, wat onmogelijk is.

Stelling 6: *Verplaatst een hyperbolisch punt zich continu, dan veranderen ook de naderende raaklijnen continu.*

Bewijs: Laten de hyperbolische punten $A_1, A_2, A_3 \ldots$ naderen tot het hyperbolische punt A. Correspondeerende raakvlakken $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots \alpha$. Een fundamentaalreeks van nadere raaklijnen door $A_1, A_2, A_3 \ldots$ in de vlakken $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$ kunnen niet tot limiet hebben een lijn door A in α die niet nadere raaklijn is.

Een dergelijke limietlijn namelijk zou de kromme in α behalve in A nog snijden in een van A verschillend gewoon punt en de, tot die lijn convergeerende lijnen zouden dus volgens *stelling* 1 punten van F^3 moeten dragen die tot dat tweede snijpunt naderen. Dit is echter in strijd met de onderstelling dat de convergeerende lijnen zijn nadere raaklijnen in punten die tot A convergeeren.

Om stelling 6 aan te toonen is dus nog slechts te bewijzen dat de nadere raaklijnen in $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots$ niet alle kunnen convergeeren tot slechts *één* der beide nadere raaklijnen in α. Laten a en b de nadere raaklijnen in α zijn. We onderstellen dat de nadere raaklijnen in de convergeerende vlakken $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$ alleen a tot limiet hebben. Voor stijgende n maken de nadere raaklijnen in α_n een hoek met elkaar die tot nul nadert. Het deel van α_n binnen dezen

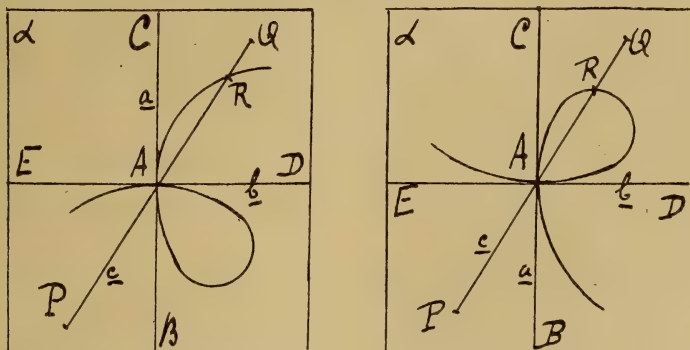


Fig. 8.

afnemenden hoek convergeert uitsluitend tot lijn a en daar lijn a niet geheel tot F^3 behoort, is het onvermijdelijk dat voor n grooter dan zekere eindige waarde het deel van vlak α_n binnen den afnemenden hoek het stuk der kromme bevat dat van de tweede orde is en bovendien zal deze lus het punt A tot eenige limiet hebben. (We spreken steeds van de „lus" en teekenen deze eindig, maar het kan natuurlijk een projectief ovaal zijn dat door het oneindige gaat).

Behalve de lus gaan echter in de convergeerende vlakken van A_n uit twee takken gelegen op het deel der kromme dat van de

derde orde is. Nemen we aan dat $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots$ een deelreeks $\alpha_{n_1}, \alpha_{n_2} \ldots$ bevat van vlakken waarin deze takken vertrekken in de richting der halfraaklijnen die convergeeren tot de halflijn AB. Dit is geen beperking daar we betreffende het verloop der kromme in het limietvlak α beide mogelijkheden beschouwen die in fig. 8 zijn aangegeven.

In α denken we ons een lijn c door A gelegen binnen hoek EAB. Deze lijn heeft behalve A nog een gewoon punt R gemeen met de kromme in α.

Laten c_{n_1}, $c_{n_2} \ldots$ lijnen zijn respect. door A_{n_1}, $A_{n_2} \ldots$ en gelegen in α_{n_1}, $\alpha_{n_2} \ldots$ welke lijnen tot c convergeeren. Laten hierbij de punten P_{n_1}, $P_{n_2} \ldots$ op deze lijnen naderen tot P. Verder zij a_{n_1}, $a_{n_2} \ldots$ een reeks van nadere raaklijnen in α_{n_1}, $\alpha_{n_2} \ldots$ en ten slotte onderstellen we dat de punten B_{n_1}, $B_{n_2} \ldots$ op deze lijnen naderen tot B. (zie bij dit alles fig. 8).

In α_{n_1} vertrekt een tak van A_{n_1} tusschen $A_{n_1} B_{n_1}$ en $A_{n_1} P_{n_1}$, in α_{n_2} gaat een tak van A_{n_2} uit tusschen $A_{n_2} B_{n_2}$ en $A_{n_2} P_{n_2}$ enz. Deze takken kunnen de nadere raaklijnen $A_{n_1} B_{n_1}$ enz. niet weer snijden dus om te zorgen dat in α geen tak van A uitgaat tusschen AB en AP is noodzakelijk dat de takken in de naderende vlakken $A_{n_p} P_{n_p}$ snijden in tot A_{n_p} naderende punten. Volgens *stelling* 1 echter krijgen de lijnen c_{n_p} (waarvan $A_{n_p} P_{n_p}$ een deel is) op den duur punten gemeen met F^3 die tot R convergeeren en daar A_{n_p} steeds dubbel telt zouden deze lijnen dus minstens vier punten met F^3 gemeen hebben: een tegenstrijdigheid.

De naderende raaklijnen verdeelen hun vlak in twee deelen die respect. bevatten de lus der kromme en het stuk dat van de derde orde is.

Stelling 7: *Verplaatst een hyperbolisch punt zich continu en varieert dus ook zijn raakvlak met de daarin gelegen nadere raaklijnen continu, dan gaan daarbij de deelen der raakvlakken die de stukken der derde orde bevatten steeds in elkaar over en hetzelfde geldt dan dus voor de deelen die de lussen bevatten. Bovendien kan de lus niet* 180° *verspringen.*

Bewijs: A_1, $A_2 \ldots$ naderen tot A (alle hyperbolisch). Correspondeerende raakvlakken α_1, $\alpha_2 \ldots \alpha$. De nadere raaklijnen in α_n vormen om A_n vier hoeken, achtereenvolgens I_n, II_n, III_n en IV_n. Deze convergeeren respect. tot I, II, III en IV in α. Stel nu dat voor elke n in α_n de hoofdtak (d. i. het deel der derde orde) ligt binnen I_n en III_n. Dit wil zeggen dat binnen die hoeken in α_n naar weerszijden takken uitgaan die via het oneindige samenhangen. Maar dan gaat ook in het limietvlak α zoowel binnen I als III een tak uit

en dit samenhangende deel van α bevat dus weer den hoofdtak.

Stel voor elke n verstrekt de lus in α_n binnen hoek II_n. Om te maken dat in α het punt A geïsoleerd is binnen II moeten deze lussen uitsluitend tot A convergeeren. Op den duur kunnen zij dus niet door het oneindige reiken en in α is A dus ook geïsoleerd binnen hoek IV. Het ovaal kan dus niet 180° verspringen.

Stelling 8: *Convergeert een fundamentaalreeks van hyperbolische punten tot een parabolisch punt, dan convergeeren beide stellen van nadere raaklijnen der hyperb. punten uitsluitend tot de keerpuntsraaklijn van het parab. punt. Bovendien kan de richting waarin de hoofdtakken vertrekken niet* 180° *verspringen.* (onder de hoofdtakken verstaan we de takken die behooren tot het stuk der derde orde).

Bewijs: Laten de hyperb. punten $A_1, A_2 \ldots$ naderen tot het parab. punt A. Correspondeerende raakvlakken $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha$. Een lijn door A in α die niet keerpuntsraaklijn is, snijdt de kromme in α behalve in A nog in een gewoon punt B. Volgens *stelling* 1 kan deze lijn dus nooit limietstand zijn van nadere raaklijnen in punten die tot A convergeeren. Het eerste deel van stelling 8 is hiermede aangetoond. Op dezelfde wijze als bij het bewijs van stelling 6 wordt weer aangetoond dat de lus in de naderende vlakken gelegen is binnen den afnemenden hoek der nadere raaklijnen, en uitsluitend tot A convergeert.

Bij stelling 7 werd aangetoond dat de lus niet 180° kan verspringen en daaruit volgde dat de hoofdtakken evenmin discontinu van richting kunnen veranderen. Hier echter is in het limietvlak α de lus verdwenen en moet dus opnieuw worden aangetoond dat de hoofdtakken niet kunnen verspringen. Zij AC de halve keerpuntsraaklijn in α die vertrekt in de richting van de keerpuntstakken en AB de andere. Stel dat in de naderende vlakken de hoofdtakken vanuit A_n vertrekken in de richting der halve nadere raaklijnen die tot AB convergeeren, maar in α in de richting AC. Zij b een lijn door A in α ($=|= BC$). Zij $b_1, b_2 \ldots$ een fundamentaalreeks van lijnen, convergeerende tot b, respect. gelegen in $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$ en gaande door $A_1, A_2 \ldots$.

De twee hoofdtakken gaan in α_n van A_n uit naar weerszijden binnen de toenemende hoeken der nadere raaklijnen. Deze takken snijden de nadere raaklijnen niet weer maar gaan elk in hun eigen hoek naar het oneindige. Bovendien vertrekken zij in richtingen die tot AB naderen. Om nu te zorgen dat in α geen takken van A uitgaan naar die zijde van b waar AB ligt, is nood-

zakelijk dat beide takken in α_n (voor n groot genoeg) de tot b convergeerende lijnen b_n aan weerszijden van A_n snijden in punten die tot A convergeeren. Op elke lijn b_n telt A_n echter dubbel en er zouden dus lijnen geconstrueerd zijn die vier punten van F^3 dragen, wat onmogelijk is.

Stelling 9: Is A dubbelpunt in vlak α en vertrekt een punt van uit A langs een hoofdtak in α, dan zullen de lussen in de bijbehoorende raakvlakken aanvankelijk het vlak α snijden.

Bewijs: Beschouwen we een fundamentaalreeks van punten op boog CA (fig. 9) die tot A naderen. Mits we dicht genoeg bij A beginnen, zijn al deze punten hyperbolisch volgens stelling 5. Onderstellen we nu dat de lussen vlak α niet snijden en nemen we een

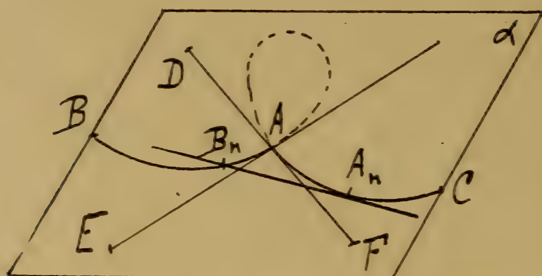


Fig. 9.

deelreeks waarbij de lussen alle naar dezelfde zijde van α vertrekken, b.v. naar boven. Laat deze puntreeks zijn $A_1\ A_2\ A_3\ \ldots$ Bijbehoorende raakvlakken geven we weer aan door $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots\ldots$

De raaklijn aan AC in A_n snijdt boog AB in B_n. Voor stijgende n nadert B_n tot A. Vlak α_n bevat de lijn $A_n\,B_n$. Laat $A_n\,D_n$ de halve nadere raaklijn in α_n zijn die tot AD convergeert. Beschouwen we nu in α_n het deel van het vlak binnen hoek $D_n\,A_n\,B_n$. Geen hoofdtak in α_n kan op den duur binnen dezen hoek vertrekken want de hoofdtakken gaan van A_n uit in richtingen die tot AE en AF convergeeren. B_n echter behoort tot een hoofdtak, daar aangenomen is dat de lus het vlak α niet snijdt. Deze hoofdtak die lijn $A_n\,B_n$ in B_n snijdt gaat binnen hoek $B_n\,A_n\,D_n$ niet naar A_n maar op de beenen van dezen hoek is B_n het eenige punt van F^3 daar A_n dubbel telt op $A_n\,B_n$ en drievoudig op $A_n\,D_n$. Het is dus onvermijdelijk dat genoemde tak van B_n uit binnen hoek $B_n\,A_n\,D_n$ naar het oneindige gaat. Overgaande tot de limiet convergeert hoek $B_n\,A_n\,D_n$ tot halflijn AD en B_n tot A. De halflijn AD zou dus geheel tot F^3 behooren,

wat tegen het ondersteldе strijdt. Stelling 9 is hiermee bewezen.
Opmerking:

Wanneer een punt vanuit A vertrekt langs den hoofdtak in α, dan kan men de raaklijn van dat bewegende punt gesplitst denken in een voorste en een achterste helft. Bij het voorgaande bewijs is gebleken dat aanvankelijk de achterste helft door de lus wordt gesneden. We kunnen dit kort uitdrukken door te zeggen, dat de lus aanvankelijk achteraan sleept.

Stelling 10: *Om een parabolisch punt is in het raakvlak een eindige omgeving aan te wijzen, die slechts hyperbolische punten bevat* (behalve natuurlijk het oorspronkelijke parab. punt zelf).

Bewijs: Zij A parab. punt, α raakvlak en a keerpuntsraaklijn. Laten de punten $A_1, A_2 \ldots$ op boog BA tot A convergeeren. Correspondeerende raakvlakken $\alpha_1, \alpha_2 \ldots .$ De doorsneden van α met $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$ noemen we respect. $a_1, a_2 \ldots .$ Deze doorsneden zijn raaklijnen in

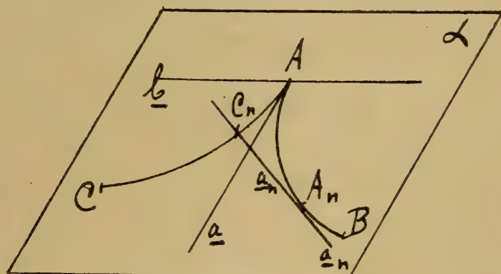


Fig. 10.

vlak α en convergeeren tot lijn a. De snijpunten van de lijnen $a_1, a_2 \ldots$ met boog AC noemen we respect. $C_1, C_2 \ldots .$ Deze punten naderen tot A. (Fig. 10).

In de vlakken $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$ vatten we in het oog de lijnen $b_1, b_2 \ldots .$ respect. door $A_1, A_2 \ldots$ en loodrecht op $a_1, a_2 \ldots .$ Deze lijnen $b_1, b_2 \ldots$ convergeeren tot $b \perp a$ in α. Stel nu alle punten $A_1, A_2 \ldots$ waren elliptisch of parabolisch. In geen geval kunnen de lijnen b_n op den duur keerpuntsraaklijnen in A_n in vlak α_n zijn, want al bleven de punten A_n steeds parab. dan zouden toch de keerpuntsraaklijnen tot a moeten convergeeren (dit volgt weer uit *stelling* 1) Voor n grooter dan zekere eindige waarde hebben de lijnen b_n dus behalve A_n nog een enkel tellend punt met F^3 gemeen.

Elke lijn b_n verdeelt het bijbehoorende vlak α_n in twee halfvlakken. We vatten in het oog die halfvlakken welke C_n bevatten. Deze halfvlakken convergeeren tot het bovenste der beide halfvlakken

waarin b het vlak a verdeelt. Als A_n parab. is dan zullen voor n groot genoeg de keerpuntstakken vertrekken in het halfvlak van a_n dat C_n *niet* bevat, want het is niet mogelijk dat de takken die van A_n uitgaan bij den limierovergang 180° verspringen (dit wordt op zuiver analoge wijze bewezen als bij stelling 8 is geschied voor hyperb. punten die tot een parab. punt convergeeren.)

De toestand is dus zoo dat voor n groot genoeg in het halfvlak van a_n, dat C_n bevat, geen tak van A_n uitgaat. C_n ligt echter op de kromme in a_n, en b_n heeft behalve A_n een enkeltellend punt met deze kromme gemeen. Maar A_n is ellipt. of parab., dus de kromme (A_n eventueel uitgesloten) in a_n is samenhangend. Hieruit volgt dat C_n in het bijbehoorende halfvlak van a_n noodzakelijk met het oneindige moet samenhangen.

Tot de limiet overgaande convergeert het halfvlak van a_n dat C_n bevat tot het bovenste halfvlak van a (fig. 10) en C_n convergeert tot A. Maar dan zou in a van A een tak moeten uitgaan in het bovenste halfvlak van a (lijn b meegerekend). We komen dus tot een tegenstrijdigheid en er is dientengevolge aangetoond dat de punten $A_1, A_2 \ldots$ op den duur zeker hyperb. worden.

Stelling 11: *Een oppervlak* F^3 *dat geen rechte bevat, is niet bestaanbaar.*

Bewijs: JUEL heeft aangetoond[1]), dat een niet gedegenereerde elementairkromme der derde orde *één* en niet meer dan één buigpunt bevat, wanneer de kromme een dubbelpunt of keerpunt vertoont, en zoo dit niet het geval is, dat de kromme dan *drie* en niet meer dan drie buigpunten heeft.

We nemen van F^3 een willekeurige doorsnede. Als deze geen geheele rechte bevat dan heeft ze dus zeker een buigpunt. Dit buigpunt kan zijn hyperbolisch of parabolisch. In geval het parabolisch is, kunnen we op grond van *stelling* 10 punten in het bijbehoorende raakvlak aanwijzen die hyperbolisch zijn. In elk geval kunnen we dus een hyperb. punt van F^3 vinden. Zij dit A en a het bijbehoorende raakvlak. De lus in a laten we buiten beschouwing en houden ons slechts bezig met den hoofdtak. Deze vertoont volgens JUEL één en niet meer dan één buigpunt B. We laten twee punten A' en A'', vanuit A in tegengestelde richting langs den hoofdtak vertrekken en continu langs de kromme loopende, elkaar in het buigpunt B weer ontmoeten. Uit *stelling* 9 volgt dat de lussen van A' en A'', aanvankelijk a snijden en verder bleek dat ze aanvankelijk achteraan sleepen. In dezen toestand nu kan geenerlei verandering komen

[1]) Deensche Acad. loc. cit. § 5.

voordat de punten A' en A'' elkaar in B ontmoeten. De nadere raaklijnen veranderen n.l. continu (*stelling* 6) en kunnen dus slechts bij een buigpunt door α gaan. Ook kan de lus niet 180° verspringen of overgaan in een hoofdtak (*stelling* 7). Verder is het onmogelijk dat onderweg van A naar B het punt A' (of A'') van karakter verandert, want dit zou gebeuren via een eerste punt dat parab. is. Daartoe moet echter de hoek der nadere raaklijnen waarbinnen de lus gelegen is tot nul afnemen en daar de lus steeds α snijdt, zou de limietstand der nadere raaklijnen in α liggen en dit beteekent een keerpunt of buigpunt in α daar genoemde limiet samenvalt met de keerpuntsraaklijn (*stelling* 8). A' en A'' arriveeren dus in het buigpunt B nog steeds hyperb. en met de lussen het vlak α snijdend en achteraan sleepend. Volgens *stelling* 4 kan B niet ellipt. zijn, dus is dat punt parab. of hyperbol. Was B parabolisch dan zou volgens stelling 8 het arriveerende punt A' eischen dat de keerpuntstakken in de eene richting vertrekken en het punt A'' dat ze de tegenovergestelde richting hebben: een onmogelijkheid.

Was B hyperbolisch en stellen we de buigpuntsraaklijn in α door a voor dan eischt A' dat in het raakvlak van B de aan a rakende tak van de lus naar de eene richting vertrekt en A'' schrijft de tegenovergestelde richting voor (de lussen sleepen steeds achteraan en kunnen niet discontinu verspringen). Er is dus weer een contradictie verkregen.

ERRATA.

In de eerste mededeeling over dit onderwerp, deze Verslagen XXVI p. 59 r. 2 v. o. staat: tweedimensionaal continuum; lees: gesloten tweedimensionaal continuum.

P. 69 r. 8 v. o. staat: De tak in α op II; lees: De tak in γ op II.

Bacteriologie. — De Heer EIJKMAN biedt eene mededeeling aan van den Heer C. J. C. VAN HOOGENHUYZE: *„Over de aetiologie van vlektyphus."*

(Mede aangeboden door den Heer PEKELHARING).

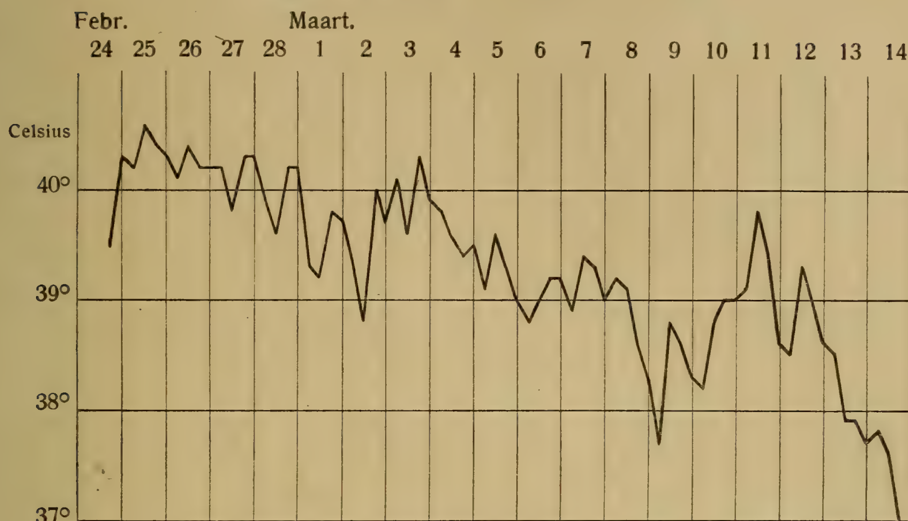
Tal van onderzoekers hebben zich hiermede bezig gehouden en verschillende organismen zijn reeds als de verwekker van deze ziekte aangezien, zooals protozoen, spirillen, diplococcen en diplobacillen. Daar ook in die gevallen, waarbij het gelukt was reine culturen te krijgen uit het bloed of een orgaan, de overeenstemming bij de verschillende vondsten niet volledig was of scheen te zijn, zoodat men niet weet, wie of wat men er van moet gelooven, worden al deze onderzoekingen met een zekere achterdocht beschouwd, en leest men steeds, dat eigenlijk de verwekker nog niet bekend is. Het is dus wenschelijk, dat een ieder, die in de gelegenheid is een dergelijk onderzoek te doen, zijn resultaten mededeelt, ten einde een vergelijking met de tot nu toe gevonden uitkomsten te kunnen maken. In Nederland zijn wij gelukkig slechts zelden in de gelegenheid bij lijders aan vlektyphus een onderzoek te doen. Toen nu in Februari van dit jaar hier in Amsterdam eenige gevallen voorkwamen, kon ik daarbij eenige waarnemingen doen, die ik om bovengenoemde reden mededeel, hoewel ik zelf er van overtuigd ben, dat één onderzoek niet zoo heel groote waarde heeft. Bedoelde patiënten werden in het Wilhelmina Gasthuis verpleegd en door de vriendelijkheid van den directeur, Dr. KUIPER en den afdeelingsgeneesheer, Dr. v. ZADELHOFF was ik in de gelegenheid bij één van die patiënten, die nog zwaar ziek was, het bloed te onderzoeken.

Deze patiënt, F. W. R., 59 jaar oud, werd 24 Febr. in het gasthuis opgenomen. 20 Febr. had pat. een koude rilling gehad, 21 Febr. was pat. gaan liggen met hoofd-, buik-, en rugpijn.

Status praesens: pat. maakt geen zieken indruk, heeft geen klachten; keel wat rood, tong beslagen, wordt trimuleerend uitgestoken, pols goed gevuld, niet dicroot. Longen, hart: geen afwijkingen. Buik: niets bijzonders. Patella reflexen hoog, voetzoolreflexen normaal. *Vele roseolae* op borst, buik, rug, armen en beenen. WIDAL negatief. In urine veel eiwit, veel urobiline. Sediment: enkele roode en witte

bloedlichaampjes, nierepitheel, enkele cylinders. Bloed: aantal leucocyten: 7000. Temp.: zie lijst I.

Temperatuurlijst I. Pat. F. W. R.



Op 2 Maart werd door mij door middel van een spuit ± 20 cc. bloed uit een armvena gehaald (natuurlijk met de noodige aseptische voorzorgen) en dadelijk hiervan telkens $^1/_2$ à 1 cc. bloed gedaan in buisjes, gevuld met 10 cc. resp. leidingwater, 0.25 % NaCl, 0.5 % NaCl, 0.75 % NaCl, peptonwater, ascites glycerine bouillon (1 cc. ascites vloeistof, 9 cc. bouillon, 0.4 cc. glycerine) en 2 % ammoniumoxalaat, van elke soort 2 buisjes. De vloeistoffen waren op lichaamstemperatuur gebracht en tijdens het gaan van het laboratorium naar het ziekenhuis en andersom heb ik zooveel mogelijk afkoeling tegengegaan.

Het water en de verschillende hoeveelheden keukenzout had ik gekozen, omdat, als de bewering van NICOLLE, CONOR en CONSEIL, dat het virus voornamelijk in de leucocyten zetelt, waar is, ik daarmede bereiken zou, dat door vernieling van de leucocyten de mogelijk daarin zittende organismen vrij kwamen. Volgens GOLDBERGER en ANDERSON echter, die de proeven van genoemde onderzoekers nadeden en daarbij wezen op verkeerde besluiten, door hen daaruit getrokken, zou men eerder moeten aannemen, dat het virus vrij in het plasma voorkomt. Hoe het ook zij, ik meende goed te doen om met beide onderzoekingen rekening te houden. Ik heb gekweekt bij 37° C, zoowel aeroob als anaeroob. Om dit laatste te bereiken, deed ik pyrogallol en kaliloog op de watten prop en sloot ik de buisjes af met caoutchouc kurken. Het spreekt van zelf, dat ook de noodige blinde controles genomen werden.

Telkens na 24 uur werden van alle aerobe culturen praeparaten gemaakt en van de anaerobe culturen alleen makroskopisch nagegaan, of er groei was. Na 3 × 24 uur werden ook van de anaerobe culturen praeparaten gemaakt. De volgende uitkomsten uit de aerobe culturen werden verkregen:

Bloed in water: enkele diplobacillen, Gram positief.

Bloed in 0.25 °/₀ NaCl: enkele diplobacillen, Gram positief.

Bloed in 0.5 °/₀ NaCl: enkele diplobacillen, Gram positief.

Bloed in 0.75 °/₀ NaCl: geen mikro-organismen.

Bloed in peptonwater: geen mikro-organismen.

Bloed in ascitesglycerinebouillon: enkele diplobacillen, Gram positief.

Bloed in 2 °/₀ ammoniumoxalaat: enkele diplobacillen: Gram positief.

Van de buisjes, waarin de diplobacillen gevonden waren, werd overgeënt op schuingestolde agar.

24 uur later werd weer alles onderzocht. De agarbuisjes waren alle steriel gebleven.

In de andere buisjes werd het volgende gevonden:

Bloed in water: enkele diplobacillen, oogenschijnlijk niet veel meer dan de eerste maal. Gram positief.

Bloed in 0.25 °/₀ NaCl: veel diplobacillen. Gram positief.

Bloed in 0.5 °/₀ NaCl: veel diplobacillen. Gram positief.

Bloed in 0.75 °/₀ NaCl: geen mikroorganismen.

Bloed in peptonwater: geen mikroorganismen.

Bloed in ascitesglycerinebouillon: vrij veel diplobacillen. De kleuring volgens Gram zou men zoowel positief als negatief kunnen noemen.

Bloed in 2 °/₀ ammonium oxalaat: enkele diplobacillen, niet veel meer dan de eerste maal. Gram positief.

Weer werd van de buisjes, waarin diplobacillen gevonden waren, overgeënt op schuingestolde agar.

Na 24 uur bleek, dat in de uit de agar geperste vloeistof van de agarbuisjes, geënt met het bloed + 0.25 °/₀ NaCl en het bloed + 0.5 °/₀ NaCl, ook in die, welke een dag te voren geënt waren, behalve overblijfselen van roode bloedlichaampjes, ook diplobacillen waren, gelijkende op de vroeger gevonden. Verder waren alle agarbuisjes steriel gebleven. De praeparaten van de buisjes met vloeistof waren gelijk aan die van den tweeden dag.

De anaerobe buisjes bleken alle nog steriel te zijn.

De vraag was nu, of hetgeen in de uitgeperste vloeistof was gevonden, groei beteekende, dan wel van de enting afkomstig was. Ik verzamelde deze vloeistof uit de verschillende buisjes en entte

daarmede eenige schuingestolde agarbuisjes, maakte een steekcultuur en voegde bij de rest bouillon toe. Ik had hierin ongeveer een verhouding van 1 expressiewater op 10 bouillon. Na 24 uur werden praeparaten van de bouillon gemaakt en veel diplobacillen gevonden.

Bij het bekijken van de agarbuisjes vooral die, welke geënt waren met 0.25 °/₀ en 0.5 °/₀ NaCl + bloed meende ik, dat de oppervlakte niet overal meer volkomen helder en doorschijnend was, hoewel ik toch ook weer geen kolonies zag. Den volgenden dag was er nog niet veel meer te zien. Een praeparaat echter, hiervan gemaakt, liet diplobacillen zien. Ik nam nu een stukje van deze eenigszins troebeluitziende agar en wreef dit in stukjes in bouillon.

In de steekcultuur was onderaan ook iets dergelijks te zien; praeparaten hiervan vertoonden ook dezelfde diplobacillen; ook van deze agar deed ik stukjes in bouillon.

Praeparaten, gemaakt van deze buisjes met bouillon, vertoonden talrijke diplobacillen. Van deze bouillon entte ik nu weer op schuingestolde agar. Na 24 uur zag ik eindelijk enkele kolonien verschijnen op de agar. Evenzoo waren nu ook op de agar, geënt met het verzamelde expressiewater, enkele koloniën te zien, die geheel geleken op de vorige. Bij nieuwe overentingen op agar gelukte het steeds meer koloniën te krijgen, hoewel de groei nog schraal was, maar toch telkens beter scheen te gaan.

De gevonden kolonien zagen er bij opvallend licht wit uit, waren compakt en men kon met de naald gemakkelijk elke kolonie in haar geheel over de agaroppervlakte schuiven. Het was, of de koloniën los op de agar zaten. Bij doorvallend licht zagen ze er wat blauwachtig doorschijnend uit.

De bacillen hebben niet alle precies denzelfden vorm. Men vindt korte of langere staafjes, de kortere gewoonlijk twee aan twee in elkaars verlengde, zoodat men zou kunnen spreken van diplobacil. Meestal vindt men in het midden van de langere een iets minder gekleurd gedeelte, een soort insnoering, zoodat men krijgt een halter of biscuitvorm. Misschien heeft men hierbij ook te maken met twee bacillen, die in elkaars verlengde liggen, of andersom, zijn het allen enkele bacillen met een insnoering? Hoe het ook zij, in ieder geval ziet men duidelijk, dat de twee gedeelten met elkaar verbonden zijn. In sommige gevallen zou men zelfs van diplococcen kunnen spreken, waarbij dan de coccen wat gerekt zijn (coccobacillen). Zie fig. 1 en 2 der plaat.

De bacillen zoo zal ik ze blijven noemen) hebben geen eigen beweging. Ze kunnen met de gewone kleurstoffen gemakkelijk gekleurd worden, het duidelijkst met carbolgentiaanviolet, zoodat ik

bij mijn onderzoek veel hiervan gebruik maakte, en ook bij het onderzoek van de bacillen in het maagdarmkanaal van de luizen. Met Löffler's methyleenblauw ziet men aan de polen donkerder gekleurde korrels, ook wel over het geheele lichaam verdeeld. Ze zijn Gram positief en niet zuurvast. In de culturen in ascites-glycerine-bouillon en in gewone bouillon echter ziet men, vooral als ze wat ouder zijn, tusschen de Gram positive bacillen andere, die er precies op gelijken, maar ontkleurd zijn.

De bacillen kleven aan elkaar vast, zoodat het moeilijk is een suspensie te maken.

De beste temperatuur voor den groei schijnt 37° te zijn. Bij kamertemperatnur groeien ze in het geheel niet. In het begin werd elken dag overgeënt; na eenige malen kon de tijdsruimte tot een week en langer uitgebreid worden. Langer dan 3 weken schijnt men echter hiermede niet te mogen wachten. Er vond dan althans geen groei meer plaats.

Op gelatine bij 22° gaat de groei buitengewoon langzaam. De gelatine wordt niet vervloeid.

Op Löffler's serum: vrij schrale groei; hierbij ziet men vooral bovengenoemde korrels.

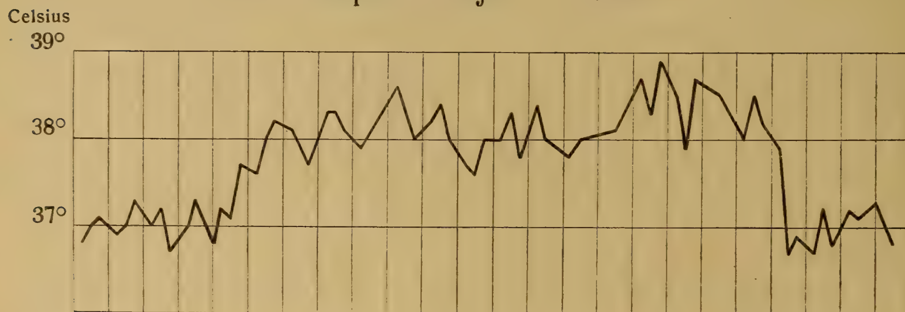
Op Endo is de groei eveneens schraal. De koloniën zijn wit, worden na eenige dagen lichtrood.

In bouillon wordt een neerslag op den bodem gevormd. De bouillon wordt niet gelijkmatig troebel, maar alleen in het onderste gedeelte.

Indol wordt niet gevormd. Melk stolt niet. Saccharose-, lactose-, manniet-, glycose-, maltose-, raffinose-bouillon: geen zuurvorming, geen gisting.

Caviae, met een suspensie van deze bouillon ingespoten, kregen na 4 à 5 dagen een verhooging van de temperatuur, die korteren of langeren tijd aanhield (als voorbeeld kan temp.lijst II dienen).

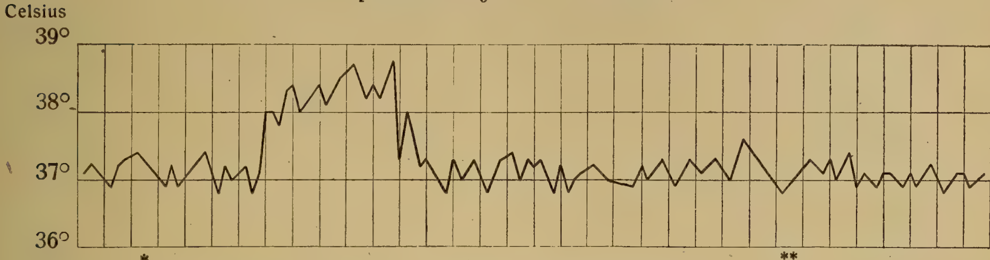
Temperatuurlijst II. Cavia.



* Subcutaan ingespoten met een suspensie van de bacillen.

Ze zaten dan stil in een hoekje van het hok en maakten een zieken indruk. Werden ze weer ingespoten korten tijd, nadat de temperatuur normaal was geworden, dan reageerden ze hier niet meer op en kregen geen hoogere temperatuur. Ze waren blijkbaar immuun geworden (als voorbeeld kan temp.lijst III dienen). Als controle,

Temperatuurlijst III. Cavia.



* Subcutaan ingespoten met een suspensie van de bacillen.
** Voor de tweede maal ingespoten.

dat de oorzaak niet was het minder pathogeen worden van de culturen, werden in die gevallen tegelijk gezonde caviae ingespoten, die dan wel reageerden.

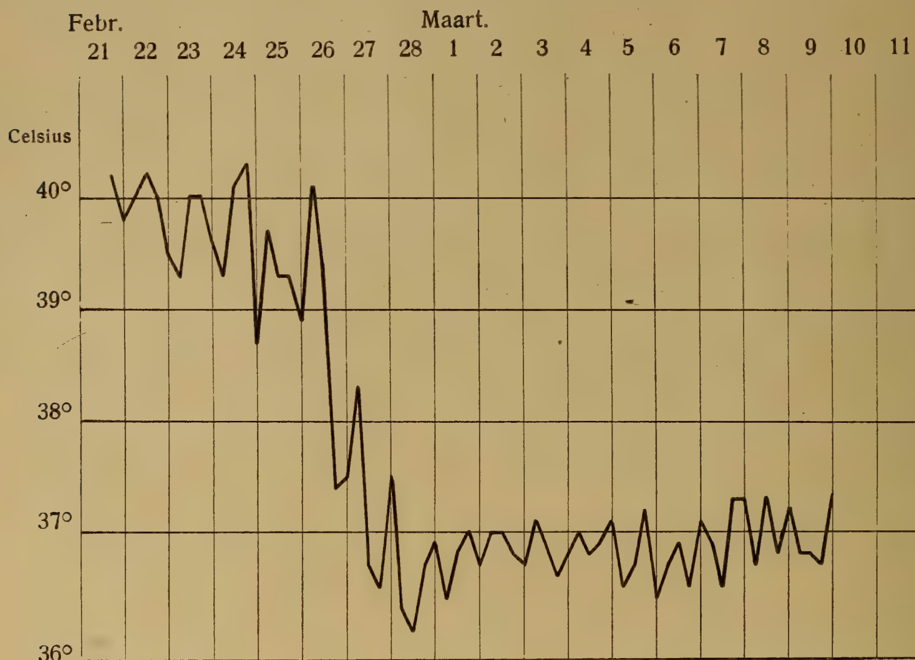
Het gelukte uit het bloed, genomen uit het hart van een der caviae door middel van een punctie, en wel op een dag, waarop de temperatuur heel hoog was, dezelfde bacillen met dezelfde eigenschappen te kweeken, waarbij dezelfde lange en moeilijke weg gevolgd werd als boven beschreven.

Ten slotte heb ik ook de agglutinatie kunnen nagaan. 9 Maart, dus 7 dagen nadat ik bloed had genomen voor de cultuur, heb ik van den patient weer wat bloed afgenomen. Het serum agglutineerde in een verdunning van 1 op 100 de bacillen, het serum van twee gezonde personen en één zieke (met hooge temperatuur) daarentegen slechts in een verdunning van 1 op 25. Bij een tweeden patient, die ook aan vlektyphus geleden had, heb ik 11 dagen na de crisis (zie temperatuurlijst IV) een venapunctie gedaan. Het gelukte mij niet, uit het bloed de bacillen te kweeken. Het serum agglutineerde in een verdunning van 1 op 100 de boven beschreven bacillen. De ziektegeschiedenis is in het kort als volgt:

17 Febr. was pat. (M. J. F. V., 21 jaar oud) gaan liggen met erge hoofdpijn, pijn in de buik, koorts, pijn in armen en beenen, koude rillingen. ± 3 weken te voren was hij reeds hangerig geweest. *Status Praesens*: pols goed gevuld, niet dicroot. Coniunctiva iets rood. Diffuse bronchitis over beide longen; patella reflexen zeer hoog; milt percutorisch niet vergroot, niet palpabel. Uitzaaiing van roseolae op borst, rug, armen en beenen, buik, ook enkele in het gezicht.

Bloedingen in het slijmvlies van den mond; hier en daar spontane bloedingen. In urine niets bijzonders. Aantal leucocyten: 8000. WIDAL: negatief. De diagnose werd gesteld op vlektyphus.

Temperatuurlijst IV. Pat. M. V.



Het serum van beide patienten, waarvan één reconvalescent was, agglutineerde dus in een verdunning 1 op 100 de bacillen, het serum van een lijder aan een andere ziekte met hooge koorts, in een verdunning van 1 op 25, het serum van 2 gezonde personen ook 1 op 25.

In verband met de medeelingen van DA ROCHA LIMA en TÖPFER heb ik eenige kleerluizen, afkomstig uit het goed van den eersten patient (R.) onderzocht. Ik praepareerde zooveel mogelijk het maagdarmkanaal uit het lichaam en wreef dit fijn op een voorwerpglas. Het gelukte mij organismen te vinden, die precies geleken op de boven beschreven bacillen en op die door DA ROCHA LIMA en TÖPFER vermeld. Men ziet op de photographiën 3, 4 en 5 duidelijk eenige bacillen.

Deze organismen kon ik niet vinden in kleerluizen of hoofdluizen, afkomstig van gezonde personen of in wandluizen.

De kleuring volgens GRAM was alleen niet gelijk. Deze organismen werden n.l. gemakkelijk ontkleurd (zooals ook DA ROCHA LIMA mededeelt) in tegenstelling met de gekweekte bacillen. Door gebrek aan

materiaal kon ik geen kweekproeven doen van de organismen, in de luizen gevonden.

Ten slotte heb ik verscheidene uitstrijkpraeparaten van het bloed van den patient, volgens GIEMSA gekleurd, doorzocht naar bacillen en naar de lichaampjes, die verschillende onderzoekers in de witte bloedlichaampjes gevonden hebben; heel sporadisch zag ik in enkele leucocyten in het protoplasma naast de kern nu eens puntvormige lichaampjes, dan weer staafjes met afgeronde einden, soms met een indeuking middenin. Als voorbeeld kunnen dienen de figuren 6, 7, 8, 9. Vooral de laatste doen sterk denken aan boven beschrevene organismen. Duidelijker was dit alles na kleuring met methyleenblauw.

Of wij hier inderdaad met bacillen te maken hebben, die door verschillende ligging in het gezichtsveld de verschillende vormen doen zien, durf ik niet beslissen. Bij een lichte draaiing met de schroef van het mikroskoop lijkt het, alsof het puntje zich een weinig verplaatst, waardoor men zou kunnen denken aan een staafje, dat niet geheel vertikaal ligt. Hoe het ook zij, merkwaardig is in ieder geval de overeenkomst van vorm in de bacillen, in de eerstgenoemde vloeistoffen gevonden, de gekweekte bacillen, de bacillen in het maagdarmkanaal van de kleerluizen en de lichaampjes (zoo zal ik ze maar noemen) in de witte bloedlichaampjes van den patient. Behalve deze vormen in de leucocyten heb ik in de uitstrijkpraeparaten na lang zoeken een heel enkele diplobacil gevonden.

Opgemerkt moet worden, dat niet in alle vloeistofbuisjes bacillen gevonden zijn, terwijl in alle het bloed uit hetzelfde spuitje gedaan was (een controle voor het aseptische werken), maar alleen in die buisjes, waarin de vloeistof hypotonisch was ten opzichte van het bloed; dat na eenige overentingen het moeilijke kweeken steeds gemakkelijker werd, en de tusschenruimte tusschen het overenten langer kon genomen worden; dat dan de bacillen minder aan elkaar schenen te kleven en ook minder pathogeen schenen te worden.

Het loont de moeite, deze vondst te vergelijken met hetgeen door andere onderzoekers bij een talrijk materiaal gevonden werd.

Tusschen de organismen, door DA ROCHA LIMA en TÖPFER in het luizenlichaam gevonden, zonder dat zij er in slaagden ze te kweeken, en degenen, die ik kon aantoonen, is, meen ik, groote overeenkomst. Ik was niet in de gelegenheid door gebrek aan materiaal, ook doorsneden te maken en zoo de verschillende epitheelcellen na te gaan, zooals door DA ROCHA LIMA beschreven wordt, maar heb mij tevreden moeten stellen met uitstrijkpraeparaten. Daardoor misschien liggen mijn organismen vrij in het gezichtsveld. Gave epitheelcellen zag ik niet, wel stukken daarvan.

Wat de culturen betreft, die door de verschillende onderzoekers verkregen zijn, ik meen, na het raadplegen van de literatuur, die ik machtig kon worden, dat de hier gevonden bacillen het meest gelijken op die van RABINOWITSCH. Kortheidshalve zal ik niet alle onderzoekingen afzonderlijk behandelen, maar zou ik willen verwijzen naar de uitvoerige pnblicaties van RABINOWITSCH. Deze komt n.l. tot de slotsom, dat eigenlijk alle onderzoekers eenzelfde organisme hebben gevonden en wel korte paarsgewijs liggende vormen. De kleine verschillen, die opgegeven worden, zijn te verklaren door de gevolgde methoden van kleuren. Ook de eigenschappen komen vrijwel overeen. Dit is ook het geval met de hier gekweekte bacillen. Alleen de beschrijving van de kolonien op agar zou niet van toepassing zijn voor mijn culturen. Volgens hem gelijken zij eerst op kolonien van streptococcen (dauwdruppel) en krijgen ze later een lichtgele kleur. Mijn kolonien zijn compakt, wit en blijven wit, doen bij opvallend licht meer denken aan koloniën van staphylococcen. Overigens lijken ze hier in het geheel niet op, zooals uit mijn beschrijving te zien is. De eigenschappen en dierproeven komen overeen met die van RABINOWITSCH en anderen, RABINOWITSCH meent, dat de reden, waarom zooveel onderzoekers geen cultuur hebben kunnen krijgen, daarin gezocht moet worden, dat de bacillen vnl. in een bepaalde periode in het bloed voorkomen en wel aan het eind van de koortsperiode vlak vóór de crisis, zoodat, zooals hij het uitdrukt, voor het kweeken niet van gewicht is de dag van het begin van de ziekte, maar de dag van de crisis.

Ik heb toevallig bij den patient bloed afgenomen op een dag, waarop hij het ergst ziek was en gevreesd werd voor zijn leven. De volgende dagen maakte hij het echter plotseling wat beter, maar door verschillende complicaties, die er bij kwamen, is aan de temperatuur niet te merken, of we juist in dien tijd met de crisis hadden te maken of niet.

Overigens zijn degenen, die deze bacillen gekweekt hebben, het er over eens, dat het buitengewoon moeilijk is, culturen te krijgen. Dikwijls werden in het mikroskopisch praeparaat de staafjes gevonden (b.v. in bouillon of expressiewater) maar waren ze toch niet verder te kweeken. RABINOWITSCH meent, dat het bloedserum van de zieken ook in verdunden toestand den groei tegengaat. Slechts groote verdunningen zouden dus den groei bevorderen. Zelfs de uitgeperste vloeistof uit de agar beschouwt hij als een verdunning. Hij doet dus eerst het bloed, zonder de agaroppervlakte aan te raken, in het expressiewater en laat dan pas dit, na krachtig schudden, over de agar loopen. In mijn geval zou men eigenlijk ook van verdunningen



Fig. 1.

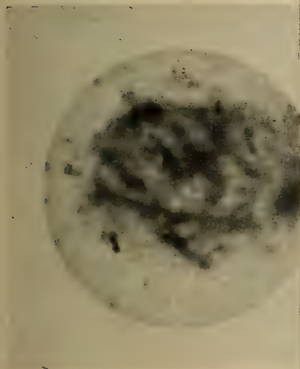


Fig. 3.

Fig. 1. Eerst verkregen cul
Fig. 2. Cultuur na overente
Fig. 3 Uitstrijkpraeparaat v
van den patiënt. (Ve
Fig. 4. Hetzelfde van een tv
Fig. 5. Hetzelfde van een d
Fig. 6. (Vergr. 1540).
Fig. 7. (Vergr. 1560). Leu
Fig. 8 (Vergr. 1500). vor
Fig. 9. (Vergr. 750).

De foto's
waarvoo



Fig 7.

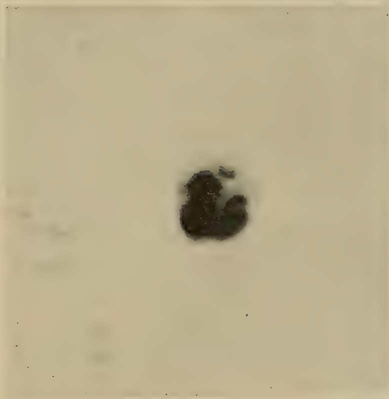


Fig. 8.

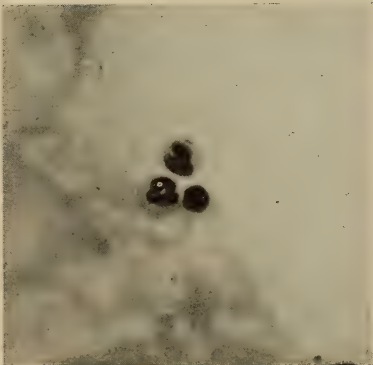


Fig. 9.

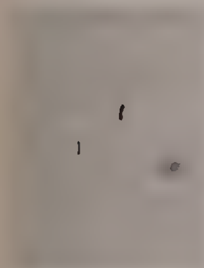


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

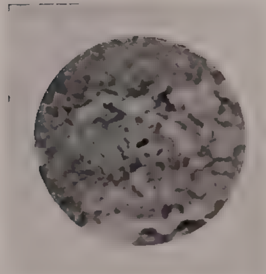


Fig. 4.

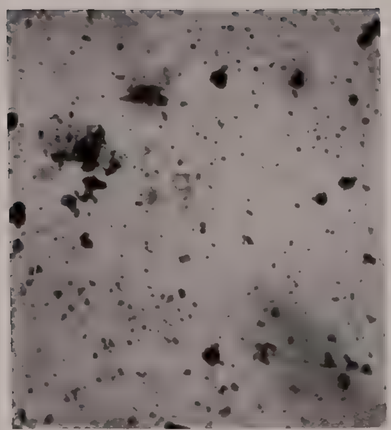


Fig. 5.



Fig 7.



Fig. 8.



Fig. 6.



Fig. 9.

VERKLARING DER FIGUREN.

Fig. 1. Eerst verkregen cultuur uit het bloed van den patiënt, op agar. (Vergr. 1560).
Fig. 2. Cultuur na overenten op agar. (Vergr. 844).
Fig. 3 Uitstrijkpraeparaat van het binnenste van het lichaam van een kleerluis, afkomstig van den patiënt. (Vergr. 1560).
Fig. 4. Hetzelfde van een tweede kleerluis van den pat. (Vergr. 1560).
Fig. 5. Hetzelfde van een derde kleerluis van den pat. (Vergr. 1560).
Fig. 6. (Vergr. 1540).
Fig. 7. (Vergr. 1560).
Fig. 8 (Vergr. 1500).
Fig. 9. (Vergr. 750).
} Leucocyten uit het bloed van den patiënt met verschillende vormen van lichaampjes buiten de kern.

De foto's zijn gemaakt door Dr. L. Th. Reicher, waarvoor ik hem hierbij hartelijk mijn dank zeg.

ve
ik
ge
or
w
n.
ni
D
de
vi
A
pa
ko
lic
do
co
m
ov
da
ku
in
ei
he
be

w
D
do
ra
te

er
Di
de
ve
de
ve
vl
ee
ex
ag

kunnen spreken, en is misschien daaraan voor een deel het slagen van de culturen te danken, en voor een ander deel aan het gebruik van hypotonische vloeistoffen, om het bloed in te doen, en aan het toevallig treffen van den geschikten tijd voor het afnemen van het bloed.

Alleen PLOTZ en later POPOFF beschrijven een organisme, dat ze als den verwekker van vlektyphus aanzien, in een cardinaal punt verschillend van alle andere gevonden organismen. Deze bacillus typhi-exanthematici is n.l. obligaat anaeroob.

Behalve uit bloed is het aan verschillende onderzoekers gelukt ook uit urine en faeces van lijders aan vlektyphus organismen te kweeken, die geagglutineerd werden door het bloed van de patienten. Zoo kreeg HORIUCHI uit de faeces en urine een paratyphusachtige bacil; WILSON haalde uit urine en faeces bacillen, die alleen van colibacillen daarin verschilden, dat ze lactose niet omzetten; PREDTJETSCHENSKY kon uit urine, sputum en bronchiaalslijm dezelfde diplobacillen als uit het bloed kweeken; KLODNITZKY kreeg een cultuur uit wandluizen, afkomstig uit een ziekenzaal met lijders aan vlektyphus, van kleine, bewegelijke bacillen, zeer virulent, die hij bacillus violentus noemt. Hij durft ze echter niet als de verwekkers van den vlektyphus te beschouwen. PETRUSCHKY haalde uit sputum kleine staafjes, die hij voor den verwekker hield. WEIL en FELIX kweekten proteusachtige bacillen uit de urine. DIENES kon uit 2 kleerluizen, afkomstig van een patient, proteusachtige bacillen kweeken, gelijkend op die van WEIL-FELIX.

Ik waag mij niet aan kritiek, wel wetend, dat één geval niet geheel bewijzend is. Toch pleit alles er voor, dat inderdaad bij dezen patiënt de gevonden bacil de oorzaak van de ziekte is, waarbij klinisch de diagnose ,,vlektyphus'' gesteld was. Ook in mijn onderzoek zijn nog vraagpunten over, die ik echter door gebrek aan materiaal niet zal kunnen oplossen.

De volgende uitkomsten zijn hier verkregen:

Uit het bloed konden culturen verkregen worden van bacillen, die men wegens den vorm en de ligging diplobacillen zou kunnen noemen. De kolonien op agar zien er bij opvallend licht wit uit, bij doorvallend licht blauwachtig doorschijnend. Ze liggen los op de agaroppervlakte en kunnen met de naald gemakkelijk in hun geheel verschoven worden.

De bacillen zijn onbewegelijk, kunnen met alle kleurstoffen gekleurd worden en zien er naar gelang van de gekozen kleurstof verschillend uit (fijner, grover, met korrels, halter of biscuitvorm); ze zijn GRAM positief (in oudere culturen ook wel GRAM negatief) zijn niet zuurvast, vormen geen sporen.

Bij kamertemperatuur groeien zij niet, bij 22° uiterst langzaam, het best bij 37°.

Gelatine wordt niet vervloeid; op LÖFFLER's serum is er slechts een schrale groei; melk stolt niet; de bacillen vormen geen zuur en geen indol. Er vindt geen gisting plaats in saccharose-, lactose-, manniet-, glycose-, maltose-, en raffinose bouillon.

Na herhaald overenten veranderen de eigenschappen.

Ze zijn pathogeen voor caviae (d. w. z. veroorzaken verhooging van temperatuur) [konden weer uit het bloed van deze gekweekt worden] en geven aan deze een immuniteit.

Door het serum van den patiënt zelf en een anderen patiënt, die reconvalescent was, werden ze geagglutineerd in een verdunning van 1 op 100, door serum van een lijder aan een andere ziekte en twee gezonde personen slechts in een verdunning van 1 op 25.

In het maagdarmkanaal van kleerluizen, afkomstig van den patiënt werden organismen gevonden, gelijkend op bovengenoemde bacillen en op de Rickettsia Prowazeki van DA ROCHA LIMA. Hierbij konden wegens gebrek aan materiaal geen kweek- of dierproeven gedaan worden. De kleuring volgens GRAM was hierbij negatief.

In uitstrijkpraeparaten van het bloed van den patiënt werd met veel moeite een enkele diplobacil gevonden. Wel werden in enkele leucocyten buiten de kern vormen gevonden, die geheel deden denken aan bovengenoemde organismen (ook aan die in de luis).

Bacteriol. Laboratorium van den
Gemeentelijken gezondheidsdienst, Amsterdam.

GERAADPLEEGDE LITERATUUR.

1. J. F. ANDERSON and J. GOLDBERGER. Collected Studies on Typhus. Treasury Department United States Public Health Service, Hygienic Laboratory. Bulletin N°. 86. October 1912.

2. L. DIENES. (Deutsche Med. Wochenschr. 1917, N°. 15, bl. 461). Das Weil-Felixsche Bakterium.

3. W. DREYER. (Arch. f. Schiffs- und Tropenhygiene Bd. XV, 1911, bl. 319). Untersuchungen über den Typhus exanthematicus in Aegypten.

4. E. DUCLAUX. (Extrait des Annales de l'Institut Pasteur, 1912, April N°. 4, Mei N°. 5). Recherches Expérimentales sur le Typhus exanthématique, entreprises à l'institut Pasteur de Tunis pendant l'année 1911.

5. FUERTH. (Zeitschr. f. Hyg. und Infektionskr. Bd. 70, 1912 bl 333). Die Fleckfiebererkrankungen des Frühjares 1911 in Tsingtau und Untersuchungen über den Erreger des Fleckfiebers.

6. GOLDENSTEIN. (Centr. bl. f. Bakt., I Abt., Orig. Bd. 78, Hft. 12, bl. 82, 1916) Zur Bakteriologie des Flecktyphus.

7. Gotschlich. (Deutsche Med. Wochenschr. 1903, N°. 19, bl. 329) Ueber Protozoën Befunde (apiosoma) im Blute von Flecktyphuskranken.

8. Heyler und v. Prowazek. (Berl. Klin. Woch. N°. 44, 1913, bl. 2035) Untersuchungen über Fleckfieber.

9. Horiuchi. (Centr. bl. f. Bakt., I Abt. Orig. Bd. XLVI, Hft. 7, bl. 586, 1908) Ueber einen neuen Bacillus als Erreger eines exanthematischen Fiebers in der Mandschurei während des japanisch-russischen Krieges. „Bacillus febris exanthematici Mandschurici".

10. Kireeff. (Centr.bl. f. Bakt., I Abt. Orig. Bd. XXXVIII, Hft. 5, bl. 518 1905) Bakteriologische Untersuchungen des Blutes bei Flecktyphus.

11. Kirstein. (Veröffentlichungen aus dem Gebiete der Medizinalverwaltung, Bd. IV, Hft. 9, 1915) Das Fleckfieber und seine Bekämpfung.

12. Klodnitzky. (Centr.bl. f. Bakt., I Abt. Orig. Bd. 67, Hft. 5, bl. 338, 1913) Beobachtungen über Flecktyphus in Astrachan in den Jahren 1907—'09.

13. Krompecher, Goldzieher und Augyan. (Centr.bl f. Bakt., I Abt. Orig. Bd. 50, Hft. 6. bl. 612, 1909) Protozoonbefunde bei Typhus exanthematicus.

14. Lewin. (Centr.bl. f. Bakt., I Abt., Orig. Bd. 60, Hft. 6, bl. 498, 1911) Zur Aetiologie-frage des Flecktyphus.

15. Markl. (Arch. f. Schiffs- und Tropenhygiene. Bd. 17 N°. 23, 1913 bl. 805) Flecktyphus auf Schiffen.

16. Müller. (Münch. Med. Woch. N°. 25, bl. 1364, 1913) Vorläufige Mitteilung über bacteriologische Befunde bei Flecktyphus.

17. C. Nicolle. (Extrait des Annales de l'Institut Pasteur Janvier 1911) Recherches expérimentales sur le typhus exanthématique entreprises à l'institut Pasteur de Tunis pendant l'année 1910.

18. C. Nicolle. Recherches expérimentales sur le Typhus exanthématique. 1911.

19. Petruschky. (Centr.bl. f. Bakt., I Abt., Orig. Bd. 75, Hft. 5 en 6, bl. 497, 1915).

20. Plotz, Olitsky and Baehr. (The Journal of infectious Diseases Vol. 17, 1915. bl. 1) The Etiology of Typhus exanthematicus.

21. Popoff. (Deutsche Med. Woch. N°. 16, 1916, bl. 471) Ueber den Bacillus typhi exanthematici Plotz.

22. Predtjetschenski (Centr.bl. f. Bakt., I Abt. Orig. Bd. 55, Hft. 3, bl. 213, 1910) Zur Frage über den Flecktyphuserreger.

23. —— Ref. uit Arch. f. Schiffs- und Tropenhygiene. Bd. 15, 1911, bl. 807. Weitere Untersuchungen zur Frage des Erregers des Flecktyphus.

24. H. da Rocha Lima (Münch. Med. Wochenschr. N°. 39, 1916). Untersuchen über Fleckfieber.

25. —— (Archiv. für Schiffs- und Tropenhygiène Bd. 20, 1916) Beobachtungen bei Flecktyphusläusen.

26. —— (Beiheft zu Bd. XXVII Centr.bl. f. allgemeine Pathologie und Pathologische Anatomie 1916. Kriegspathologische Tagung in Berlin am 26 und 27 April 1916). Zur Aetiologie des Fleckfiebers.

27. Rabinowitsch (Centr.bl. f. Bakt., I Abt. Orig. Bd. 52, Hft, 2, bl. 173, 1909) Ueber die Flecktyphusepidemie in Kiew.

28. —— (Arch. f. Hygiene, Bd. 71, 1909, bl. 331) Zur Aetiologie des Flecktyphus.

29. —— Deutsche Med. Woch. 1912 N°. 43, bl. 2018) Ueber die Komplementbindung bei Flecktyphus durch den wässrigen Extrakt aus dem Flecktyphuserreger.

30. —— (Münch. Med. Wochenschr. 1913, N°. 44, bl. 2451) Ueber den Flecktyphuserreger.

31. —— (Berl. Klin. Wochenschr. 1914, N⁰. 31, bl. 1458) Ueber den Flecktyphuserreger.

32. Sergent, Foley. Vialatte, Sur des formes microbiennes abondantes dans les corps de poux infectés par le typhus exanthématique et toujours absentes dans les poux témoins nontyphiques. Soc. de Biol. 13 Juin 1914. Referaat uit Archiv. für Schiffs- und Tropenhygiene, Bd. XIX, 1915.

33. W. Stempell (Deutsche Med Woch. N⁰. 15, 1916, bl. 439) Ueber einen als Erreger des Fleckfiebers verdächtigen Parasiten der Kleiderlaus.

34. —— (Deutsche Med. Woch. 1916, N⁰. 17, bl. 509) Ueber Leukozyteneinschlüsse bei Fleckfieber.

35. C. S. Stokvis. Ned. Tijdschr. v. Geneeskunde 1915, 2e Helft, N⁰. 8, bijblad (sectieverslagen). Wijze van verspreiding van typhus exanthematicus.

36. H. Töpfer und H. Schüssler (Deutsche Med. Woch. 1916, N⁰. 38, bl. 1157). Zur Aetiologie des Fleckfiebers.

37. H. Töpfer (Deutsche Med. Woch. 1916, N⁰. 41, bl. 1251) Der Fleckfiebererreger in der Laus.

38. E. Weil und A. Felix (Wien Klin. Woch. 1916 N⁰. 2 bl. 33). Zur Serologischen Diagnose des Fleckfiebers.

39. Wilson. (The Journal of Hygiene, Vol. X, 1910, bl. 155) The Etiology of Typhus Fever.

De overige literatuur over dit onderwerp kon ik niet in handen krijgen.

Experimenteele Psychologie. — De Heer WINKLER biedt een mededeeling aan van den Heer F. ROELS: „*Vergelijkend onderzoek van eenige met behulp der natuurlijke en experimenteele leerwijze bij de studie van het geheugen verkregen resultaten.*"

(Mede aangeboden door den Heer ZWAARDEMAKER).

II.

In een gelijknamige mededeeling (Verslag der Verg. van 31 Maart 1917, Dl. XXV, blz. 1309 hebben wij eenige door middel van de natuurlijke en experimenteele leerwijze, met betrekking tot het geheugen, verkregen resultaten aan een vergelijkend onderzoek onderworpen. Deze mededeeling, die als een vervolg daarop moet worden beschouwd, is meer in het bijzonder gewijd aan een onderzoek naar de wijze, waarop de spontane strekking tot rhythmisch van buiten leeren bij gebruik der experimenteele leerwijze tot haar recht komt. Wij verwijzen voor wat de methode en techniek van het onderzoek betreft naar onze eerste mededeeling. (Ibid. blz. 1310).

Het is een reeds lang bekend feit, dat onder de formeele voorwaarden der inprenting eener leerstof, het rhythme in ruime mate een besparing aan herhalingen en leertijd ten goede komt. Men is hier in het dagelijksch leven volkomen van overtuigd; vandaar bij het van buiten leeren de tendentie tot rhythmeeren. In onze proeven was deze strekking bij I (natuurlijke leerwijze) zeer werkzaam; ook bij II (experimenteele leerwijze) is zij, hoewel minder duidelijk, toch nog goed waar te nemen. De volgende tabellen geven een denkbeeld van het rhythme, waarmede de eerste herhaling der reeksen plaats had en van de veranderingen, die het met het toenemen der bekendheid van de leerstof ondergaat. De samenstelling dezer tabellen geschiedde, wat het rhythme der eerste herhaling aangaat, op de volgende wijze. De tijdsduur der herhaling werd in groepen gesplitst, overeenkomende met die, welke het door den proefpersoon gebezigde rhythme in het materiaal had aangebracht. Daarna werd bepaald, hoeveel tijd er op elke lettergreep der verschillende groepen viel door den voor elke groep vereischten tijd door het aantal der daartoe behoorende syllaben te deelen. Uit de aldus verkregen tijdswaarden werden de gemiddelden berekend.

De intervallen tusschen twee opeenvolgende groepen werden bepaald naar den tijd, die er verliep van af het oogenblik van uitspreken der laatste lettergreep van een groep tot dat, waarop de eerste van de volgende groep werd gelezen. Wij bepaalden dus, kort uitgedrukt, den gemiddelden tijd, die er bij het leeren (l) en repeteeren (r), op elke lettergreep van de groep viel; de tijdsduur, welken de laatste syllabe van een groep voor zich opeischt, geeft, na vergelijking met dien der lettergrepen, welke de groepen vormen, een inzicht in het door den proefpersoon gebezigde rhythme.

Wat de tabellen betreft aangaande de veranderingen, die het rhythme met het toenemen der bekendheid van de leerstof ondergaat, hebben wij het voor het van buiten leeren en repeteeren van elke reeks vereischte aantal herhalingen op de hierboven vermelde wijze in drie groepen van elkaar volgende herhalingen verdeeld (zie Verslag der Verg. van 31 Maart 1917 Deel XXV blz. 1316). Wij bepaalden daarna het gemiddelde van den aan elke lettergreep der verschillende groepen en aan de intervallen beantwoordenden tijd. R. en D. leerden de reeksen in drie groepen van vier lettergrepen, M. in twee groepen van zes, die op haar beurt weer in drie groepen van twee waren onderverdeeld. Het accent viel hierbij steeds op de laatste der beide lettergrepen. De tabellen zijn zonder meer duidelijk. Alle tijdswaarden zijn uitgedrukt in seconden. Tabel I, II en III hebben betrekking op het rhythme der eerste herhaling, terwijl tabel IV, V, VI, VII, VIII en IX een inzicht verleenen in de veranderingen, die het rhythme met het toenemen der bekendheid van de leerstof ondergaat.

Een beschouwing der gegevens van tabel I, II en III toont onmiddellijk, dat onze proefpersonen reeds bij de eerste herhaling, zoowel bij I als bij II, in sterke mate rhythmeerden. Alleen M schijnt bij II een uitzondering te maken; daar is tenminste de tijdsduur vallende op de laatste lettergreep van de groep kleiner dan de gemiddelde duur der overige lettergrepen, die de groep samenstellen. Bij al onze proefpersonen vertoont het rhythme bij I in de leerproeven de eigenaardigheid, dat het van het begin af een lichte versnelling ondergaat. (M 0.82; 0.80; R 1.07, 1.04, 1.01; D 1.02, 0.99, 0.86).

Wordt de gemiddelde tijd, die op de lettergrepen, welke de verschillende groepen samenstellen, dus van het begin naar het einde der reeks steeds kleiner, de intervallen nemen bij R eveneens af (1.51, 1.40), bij D daarentegen blijven zij nagenoeg constant (1.43, 1.45). Daar M de reeksen in twee groepen van zes lettergrepen leerde, bezitten wij hieromtrent voor dezen proefpersoon geen gegevens.

TABEL I. Proefpersoon M.

	Groepen		Arithm. gem.	Gem. afw.	C. W.
I (20)	1e	l	0.82	0.06	0.79
		r	0.82	0.05	0.82
	interval	l	1.31	0.16	1.22
		r	1.29	0.10	1.30
	2e	l	0.80	0.06	0.80
		r	0.83	0.06	0.84
II (20)	1e	l	0.96	0.05	0.94
		r	0.94	0.06	0.92
	interval	l	0.84	0.09	0.80
		r	0.88	0.12	0.80
	2e	l	0.80	0.09	0.79
		r	0.78	0.06	0.76

In de repeteerproeven is de tijdsduur voor elke lettergreep in den regel kleiner dan de daarmede overeenkomende der leerproeven. Met betrekking tot de intervallen neemt men hetzelfde waar; bij alle proefpersonen nemen zij af. De versnelling, die het van buiten leeren in de repeteerproeven ondergaat, komt dus zoowel aan de groepen als aan de intervallen ten goede. Evenals het rhythme der leerproeven wordt ook dat der repeteerproeven van het begin naar het einde lichtelijk versneld; de versnelling toch, die het van buiten leeren in de repeteerproeven ondergaat, volgt, bijna zonder uitzondering, de volgorde der groepen en intervallen; d.w.z. naar gelang groep en interval verder in de reeks gelegen zijn, wordt de afname grooter.

Bij II blijft in de leerproeven de strekking om, met behoud van het rhythme, steeds sneller te gaan, bestaan. De gemiddelde tijdsduur der lettergrepen toch neemt met de groepen af. (M. 0.96, 0.80; R. 0.94, 0.73, 0.72; D. 0.98, 0.79, 0.75). Wat het interval aangaat, zijn duur neemt bij R een weinig af, bij D daarentegen niet onbelangrijk toe. Met een enkele uitzondering (een onbeteekenende voor R en een meer belangrijke voor D) is in de repeteerproeven de gemiddelde duur der lettergrepen kleiner dan de daarmede overeenkomende tijdswaarde der leerproeven. De betrekking tusschen de grootte der intervallen in de leer- en in de repeteerproeven vertoont over

TABEL II. Proefpersoon R.

	Groepen		Arithm. gem.	Gem. afw.	C. W.
I (20)	1e	l	1.07	0.10	1.06
		r	1.02	0.09	1.02
	interval	l	1.51	0.40	1.67
		r	1.31	0.35	1.45
	2e	l	1.04	0.12	1
		r	0.95	0.10	0.95
	interval	l	1.40	0.40	1.55
		r	1.17	0.38	1.27
	3e	l	1.01	0.12	1.03
		r	0.88	0.11	0.90
II (19)	1e	l	0.94	0.11	0.90
		r	0.91	0.04	0.90
	interval	l	1.04	0.12	1
		r	1.06	0.18	1.10
	2e	l	0.73	0.08	0.73
		r	0.74	0.09	0.69
	interval	l	1.01	0.17	1
		r	1.05	0.18	1
	3e	l	0.72	0.11	0.70
		r	0.67	0.06	0.67

het algemeen niets gelijkmatigs. Voor M neemt het een weinig af, voor R groeien de beide intervallen aan, terwijl voor D het eerste interval toe-, het tweede daarentegen afneemt. Met inachtneming der zoo juist vermelde uitzonderingen, neemt men ook hier waar, dat de versnelling, die het van buiten leeren in de repeteerproeven ondergaat, met de volgorde der groepen toeneemt.

Een vergelijking der waarden voor de gemiddelde afwijking is van belang, wijl zij ons aantoont in hoeverre het rhythme met zijn bovengenoemde eigenaardigheden (versnelling met de volgorde der groepen enz.) constant blijft. Nu springt onmiddellijk in het oog, dat, zoowel bij I als bij II, in de leer-, zoowel als in de repeteerproeven, de gemiddelde afwijking belangrijk grooter is voor de

TABEL III. Proefpersoon D.

	Groepen		Arithm. gem.	Gem. afw.	C. W.
I (18)	1e	l	1.02	0.17	0.97
		r	0.90	0.16	0.87
	interval	l	1.43	0.18	1.42
		r	1.31	0.20	1.32
	2e	l	0.99	0.15	0.97
		r	0 83	0.17	0.77
	interval	l	1.45	0.20	1.32
		r	1.24	0.21	1.20
	3e	l	0.86	0.16	0.77
		r	0.75	0.18	0.72
II (8)	1e	l	0.98	0.09	1.02
		r	1.07	0.05	1.07
	interval	l	1.04	0.19	1
		r	1.06	0.13	1.10
	2e	l	0.79	0.05	0.80
		r	0.72	0.04	0.72
	interval	l	1.13	0.19	1.10
		r	1.09	0.14	1.02
	3e	l	0.75	0.07	0.73
		r	0.65	0.08	0.61

intervallen dan voor de groepen. Dit wijst er op, dat het rhythme beter wordt vastgehouden voor de groepen dan voor de intervallen. Verder blijkt, dat, over het algemeen, de gemiddelde afwijking, zoowel bij I als bij II, voor groepen en intervallen, grooter is voor de leer- dan voor de repeteerproeven; in de laatste is het rhythme dus standvastiger. De experimenteele leerwijze schijnt verder, meer dan de spontane, bevorderlijk te zijn aan de standvastigheid van het rhythme, daar de gemiddelde afwijking in den regel kleiner is bij II dan bij I. Vooral de intervallen worden bij II van meer gelijkmatige grootte.

Wat de veranderingen betreft, die het rhythme met het toenemen der bekendheid van de leerstof ondergaat, blijkt uit tabel IV, V, VI,

24

TABEL IV. Proefpersoon M.

				1e groep	interval	2e groep
I	l	A	A.G.	0.85	1.34	0.83
			G.A.	0.05	0.15	0.05
			C.W.	0.85	1.30	0.82
		B	A.G.	1	1.41	0.92
			G.A.	0.08	0.15	0.07
			C.W.	1	1.42	0.91
		C	A.G.	1.18	1.41	1.07
			G.A.	0.19	0.26	0.18
			C.W.	1.12	1.40	1.04
	r	A	A.G.	0.82	1.31	0.83
			G.A.	0.05	0.11	0.06
			C.W.	0.84	1.35	0.86
		B	A.G.	0.99	1.47	0.93
			G.A.	0.09	0.26	0.11
			C.W.	0.99	1.37	0.96
		C	A.G.	1.31	1.32	1.14
			G.A.	0.37	0.39	0.35
			C.W.	1.13	1.30	0.93

VII, VIII en IX, dat bij I in de leerproeven over het algemeen de tijdsduur, die op elke lettergreep der groepen (1, 2 en 3) valt, van A naar C, d. i. met de meerdere bekendheid van het te leeren materiaal, toeneemt. Voor M en R heeft de toename zonder uitzondering en progressief plaats, d. w. z. zij is van B naar C grooter dan van A naar B, terwijl wij voor D in twee gevallen een afname, in één geval een toename van A naar B waarnemen. De strekking, die het rhythme vertoont om met de volgorde der groepen sneller te worden, blijft bestaan, wanneer de bekendheid met de leerstof aangroeit. Voor M en D neemt de tijdsduur zonder uitzondering van de eerste naar de laatste groep af, voor R zijn de tijdswaarden voor de derde groep steeds het kleinst, terwijl die van de eerste nu eens kleiner dan weer grooter zijn dan die van de tweede.

TABEL V. Proefpersoon M.

				1e groep	interval	2e groep
II	1	A	A.G.	0.94	0.84	0.79
			G.A.	0.06	0.07	0.04
			C.W.	0.93	0.83	0.78
		B	A.G.	0.93	0.85	0.79
			G.A.	0.05	0.08	0.04
			C.W.	0.93	0.81	0.79
		C	A.G.	0.94	0.82	0.83
			G.A.	0.06	0.05	0.05
			C.W.	0.92	0.81	0.82
	r	A	A.G.	0.94	0.88	0.80
			G.A.	0.06	0.11	0.06
			C.W.	0.92	0.86	0.77
		B	A.G.	0.91	0.83	0.78
			G.A.	0.05	0.08	0.05
			C.W.	0.91	0.80	0.77
		C	A.G.	0.95	0.85	0.80
			G.A.	0.06	0.09	0.06
			C.W.	0.94	0.81	0.77

Ook bij onderlinge vergelijking van de tijdswaarden der intervallen treedt, bij beschouwing van A naar C en van 1 naar 3, een zekere gelijkmatigheid aan den dag. Voor R is er, zonder uitzondering, toename van A naar C, voor M groeit het interval van A naar B aan, voor B en C blijft het constant. Voor D neemt het interval van B naar C zonder uitzondering toe, van A naar B daarentegen zonder uitzondering af.

Een enkele afwijking daargelaten, is het eerste interval óf grooter dan het tweede óf daaraan gelijk. De strekking van het tweede interval om, met betrekking tot het eerste, af te nemen, die wij bij beschouwing der tabellen, welke op het rhythme der eerste herhaling betrekking hebben, vaag vonden aangeduid, blijft dus bij I gedurende het geheele leerproces bestaan.

De gegevens bij I voor de repeteerproeven vertoonen, ofschoon

TABEL VI. Proefpersoon R.

				1e groep	interval	2e groep	interval	3e groep
I	l	A	A.G.	1.07	1.55	1.04	1.40	1.06
			G.A.	0.12	0.37	0.12	0.39	0.21
			C.W.	1.07	1.62	1.02	1.55	1.08
		B	A.G.	1.15	1.60	1.18	1.50	1.05
			G.A.	0.18	0.45	0.14	0.53	0.21
			C.W.	1.10	1.75	1.13	1.50	1.07
		C	A.G.	1.29	1.71	1.32	1.82	1.12
			G A.	0.52	0.78	0.39	0.99	0.50
			C.W.	1.05	1.40	1.14	1.45	0.84
	r	A	A.G.	1.02	1.29	0.95	1.17	0.87
			G.A.	0.12	0.37	0.11	0.40	0.13
			C.W.	0.97	1.50	0.93	1.25	0.90
		B	A.G.	1.04	1.44	0.98	1.75	0.68
			G.A.	0.22	0.48	0.20	0.79	0.15
			C.W.	1	1.20	0.92	1.65	0.65
		C	A.G.	1.16	1.56	1.08	1.57	0.79
			G.A.	0.42	0.74	0.24	1.14	0.22
			C.W.	1.07	1.60	1.17	1	0.93

minder duidelijk, dezelfde gelijkmatigheden. Met de meerdere bekendheid der leerstof neemt de tijdsduur, die op elke lettergreep der groepen 1, 2 en 3 valt voor M en R (de laatste groep voor R uitgezonderd) progressief toe. De tijdswaarden van D, die in de leerproeven reeds een uitzondering op den algemeenen regel vormden, bevatten ook hier niets regelmatigs, tenzij, dat de gemiddelde duur van de lettergrepen der laatste groep steeds het kleinst is.

De versnelling, die het rhythme met de volgorde der groepen ondergaat, treedt in de repeteerproeven zeer duidelijk bij R en in mindere mate bij M aan den dag. Bij den eersten heeft de afname van den gemiddelden tijdsduur voor een lettergreep der onderscheiden groepen een standvastig verloop van 1 naar 3; bij den laatsten vertoont zich een afname voor B en C, terwijl de tijdswaarden in A voor de drie groepen nagenoeg gelijk blijven. Bij D is de afname

TABEL VII. Proefpersoon R.

				1e groep	interval	2e groep	interval	3e groep
II	1	A	A.G.	0.93	1.03	0.71	1.02	0.70
			G.A.	0.11	0.14	0.08	0.12	0.08
			C.W.	0.94	1.09	0.71	1	0.72
		B	A.G.	0.87	1.51	0.70	1.10	0.59
			G.A.	0.13	0.57	0.09	0.08	0.09
			C.W.	0.87	1.37	0.67	1.09	0.57
		C	A.G.	0.86	1.59	0.84	1.10	0.64
			G.A.	0.22	0.62	0.20	0.17	0.11
			C.W.	0.85	1.32	0.74	1.12	0.62
	r	A	A.G.	0.91	1.07	0.71	1.05	0.70
			G.A.	0.04	0.14	0.08	0.19	0.08
			C.W.	0.90	1.10	0.69	1.05	0.68
		B	A.G.	0.86	1.17	0.65	1.14	0.61
			G.A.	0.10	0.23	0.06	0.18	0.10
			C.W.	0.85	1.20	0.64	1.15	0.64
		C	A.G.	0.85	1.51	0.69	1.32	0.61
			G.A.	0.15	0.66	0.16	0.36	0.13
			C.W.	0.79	1.20	0.64	1.15	0.67

in A regelmatig; in B en C neemt men een toename van 1 naar 2, een afname van 2 naar 3 waar. Zondert men D uit, dan blijkt, dat het tweede interval de strekking vertoont, met betrekking tot het eerste, aan te groeien, zoowel van A naar C, als van 1 naar 3. Het duidelijkst is dit wel voor R, bij wien slechts een enkele uitzondering voorkomt. Bij M nemen wij een toename van A naar B, een afname van B naar C waar, terwijl de tijdswaarden voor D in het geheel niets gelijkmatigs vertoonen.

Groeit de tijd, die bij I in de leerproeven op elke lettergreep der groepen valt, over het algemeen van A naar C aan, bij II is er van een regelmatige toename niet veel te bespeuren. Zoo blijven voor M de tijdswaarden nagenoeg constant, voor R nemen zij in de eerste groep regelmatig toe van A naar C, terwijl in de tweede en derde groep B het grootst is. Bij D nemen wij van B naar C steeds

TABEL VIII. Proefpersoon D.

				1e groep	interval	2e groep	interval	3e groep
I	l	A	A.G.	1	1.45	0.91	1.45	0.81
			G.A.	0.18	0.14	0.14	0.20	0.07
			C.W.	0.94	1.46	0.84	1.36	0.75
		B	A.G.	0.90	1.40	0.87	1.36	0.83
			G.A.	0.17	0.14	0.15	0.19	0.12
			C.W.	0.89	1.40	0.80	1.32	0.81
		C	A.G.	0.91	1.51	1.03	1.51	0.99
			G.A.	0.18	0.33	0.27	0.38	0.48
			C.W.	0.84	1.35	0.91	1.37	0.79
	r	A	A.G.	0.89	1.29	0.81	1.27	0.73
			G.A.	0.16	0.19	0.16	0.15	0.17
			C.W.	0.90	1.32	0.80	1.30	0.70
		B	A.G.	0.81	1.26	0.96	1.33	0.71
			G.A.	0.16	0.18	0.23	0.30	0.13
			C.W.	0.83	1.31	0.91	1.23	0.67
		C	A.G.	0.82	1.40	0.83	1.22	0.79
			G.A.	0.14	0.48	0.19	0.23	0.21
			C.W.	0.83	1.20	0.82	1.20	0.73

een vergrooting waar, terwijl van A naar B de tijd nu eens af- dan weer toeneemt. De versnelling van het rhythme met de volgorde der groepen is zeer duidelijk bij M en R waar te nemen. Voor beide proefpersonen heeft de afname van 1 naar 3 in A, B en C een standvastig verloop. Bij D vinden wij hetzelfde in A en B, in C constateert men echter een toename van 1 naar 2, een afname van 2 naar 3.

Zijn de intervallen voor M in A, B en C ongeveer even groot, bij R en D nemen wij een regelmatige vergrooting van A naar C waar. Het tweede interval vertoont ook hier weer de strekking af te nemen. Bij R althans is het geregeld kleiner dan het eerste.

Was bij II in de leerproeven van een regelmatig aangroeien van den gemiddelden duur van den op een lettergreep der verschillende groepen vallenden tijd reeds niet veel te bespeuren, in de repeteerproeven neemt men zelfs een tendentie tot afname van A naar C

TABEL IX. Proefpersoon D.

				1e groep	interval	2e groep	interval	3e groep
II	l	A	A.G.	1.04	1.05	0.76	1.14	0.75
			G.A.	0.06	0.17	0.05	0.15	0.06
			C.W.	1.07	1.01	0.75	1.13	0.73
		B	A.G.	1.01	1.12	0.71	1.26	0.64
			G.A.	0.06	0.18	0.03	0.21	0.08
			C.W.	1	1.15	0.71	1.21	0.66
		C	A.G.	1	1.28	0.72	1.28	0.68
			G.A.	0.09	0.31	0.08	0.07	0.09
			C.W.	0.99	1.33	0.73	1.26	0.65
	r	A	A.G.	1.09	1.06	0.69	1.12	0.65
			G.A.	0.04	0.13	0.04	0.14	0.07
			C.W.	1.07	1.07	0.69	1.11	0.63
		B	A.G.	1.02	1.15	0.68	1.15	0.71
			G.A.	0.06	0.16	0.05	0.13	0.16
			C.W.	1.01	1.12	0.67	1.16	0.71
		C	A.G.	0.99	1.20	0.66	1.24	0.70
			G.A.	0.10	0.18	0.04	0.18	0.12
			C.W.	1.01	1.19	0.64	1.29	0.72

waar. Zijn bij M de tijdswaarden voor A, B en C nog ongeveer even groot, bij R doet zich de strekking tot afname reeds eenigszins gevoelen, terwijl zij bij D zeer duidelijk (slechts één uitzondering) aan het licht treedt. De afname van 1 naar 3 blijft bestaan, D alleen vertoont een enkele uitzondering.

Wat de intervallen in de repeteerproeven bij II betreft, zij nemen voor R en D van A naar C regelmatig toe, voor M blijven zij nagenoeg constant. Bij R is het tweede interval steeds kleiner, bij D steeds grooter dan het eerste.

Vestigen wij onze aandacht op de waarden der gemiddelde afwijking, dan neemt men onmiddellijk waar, dat, overeenkomstig hetgeen wij omtrent de gemiddelde afwijking bij de eerste herhaling zagen, zij belangrijk grooter is voor de intervallen dan voor de groepen, hetgeen er wederom op wijst, dat, evenals bij de eerste herhaling, zoowel bij I als bij II, gedurende het geheele verloop

TABEL X. Proefpersoon M.

	Groepen		Arithm. gem.	Gem. afw.	C.W.
I (20)	1e	l	1.36	0.44	1.15
		r	1.17	0.29	1.06
	interval	l	2	1.26	1.25
		r	2.15	1.05	1.78
	2e	l	0.97	0.31	0.87
		r	0.82	0.13	0.77
II (19)	1e	l	1.20	0.29	1
		r	1.04	0.23	1.06
	interval	l	1.26	0.54	0.92
		r	1.59	0.98	0.90
	2e	l	1	0.24	0.92
		r	0.97	0.23	0.86

van het leer- en repeteerproces, het rhythme beter wordt vastgehouden voor de groepen dan voor de intervallen.

Het rhythme, waarvan zich onze proefpersonen bij I en II, zoowel in de leer- als in de repeteerproeven bedienden, doet in zooverre zijn invloed op de recitatie gelden, dat ook hier de gemiddelde duur van den op een lettergreep van een groep vallenden tijd, over het algemeen kleiner is dan die van de laatste tot een groep behoorende syllabe, m. a. w., de recitatie heeft eveneens volgens groepen en intervallen plaats. (Zie tabellen X, XI en XII, die op dezelfde wijze zijn samengesteld als tabellen I, II en III). De vraag of dit verschijnsel aan de onmiddellijke tendentie der proefpersonen om bij de recitatie rhythmisch te werk te gaan te danken is, of als een uitvloeisel moet worden beschouwd der omstandigheid, dat door het rhythme bij leeren en repeteeren der reeksen, de groepen als apperceptieve geheelen gemakkelijker worden gereproduceerd dan de eerste lettergreep, die den overgang vormt van de eene groep naar de andere, zullen wij onbesproken laten. Een feit is, dat het rhythme der recitatie meer dan één punt van overeenkomst vertoont met dat der leer- en repeteerproeven. Zoo neemt men ook bij de recitatie waar, dat, over het algemeen, de gemiddelde duur van den op een lettergreep der groepen vallenden tijd met de volgorde der groepen

TABEL XI. Proefpersoon R.

	Groepen		Arithm. gem.	Gem. afw.	C.W.
I (20)	1e	l	1.03	0.30	0.96
		r	1.10	0.39	0.90
	interval	l	1.91	1.16	1.45
		r	1.68	0.95	1.20
	2e	l	1.21	0.56	0.88
		r	0.97	0.28	0.83
	interval	l	1.42	0.73	1.20
		r	1.02	0.38	0.90
	3e	l	0.82	0.41	0.58
		r	0.73	0.25	0.65
II (19)	1e	l	1.07	0.51	0.77
		r	0.96	0.40	0.87
	interval	l	2.01	1 56	1.20
		r	1.34	0.64	1
	2e	l	1.31	0.96	0.43
		r	1.07	0.61	0.73
	interval	l	1.83	1.04	1.40
		r	1.80	1.09	1.07
	3e	l	1.03	1.03	0.65
		r	0.72	0.31	0.58

afneemt. Dit is zoowel bij de recitaties van I en II, als bij die der leer- en repeteerproeven het geval. In het bijzonder valt de korte tijdsduur op, die de recitatie van de laatste groep der reeksen voor zich opeischt, een verschijnsel, dat wij eveneens bij een beschouwing der veranderingen, die het rhythme in den loop van het leerproces ondergaat, waarnamen. De intervallen vertoonen in dit opzicht minder gelijkmatigheden. Te verwonderen valt dit niet, wanneer men er rekening mede houdt, dat, gelijk wij boven reeds opmerkten, de eerste lettergreep van een groep zooveel moeilijker wordt gereproduceerd dan de overige, waardoor de tendentie tot rhythmeeren met reproductie-strekkingen van verschillende sterkte interfereert.

Een ander punt van overeenkomst biedt het verloop der recitatie

TABEL XII. Proefpersoon D.

	Groepen		Arithm. gem.	Gem. afw.	C.W.
I (18)	1e	l	0.90	0.16	0.83
		r	0.79	0.13	0.80
	interval	l	1.28	0.37	1.05
		r	1.11	0.20	1.10
	2e	l	1.05	0.37	1.02
		r	0.81	0.23	0.75
	interval	l	1.60	0.65	1.30
		r	1.99	1.06	1.40
	3e	l	0.96	0.21	0.95
		r	0.72	0.16	0.72
II (8)	1e	l	0.99	0.37	0.82
		r	0.80	0.15	0.77
	interval	l	1.43	0.55	1.25
		r	2.36	1.24	1.80
	2e	l	0.91	0.42	0.66
		r	0.66	0.17	0.60
	interval	l	1.66	0.98	1.07
		r	1.50	0.74	1.35
	3e	l	0.79	0.39	0.65
		r	0.90	0.69	0.47

met dat van het van buiten leeren der leer- en repeteerproeven hierin, dat, nagenoeg zonder uitzondering, de gemiddelde duur van den op een lettergreep van een der groepen vallenden tijd, zoowel bij I als bij II voor de leerproeven grooter is dan voor de repeteerproeven. Voor de intervallen geldt dit in veel mindere mate, toch is, in de meerderheid der gevallen, ook hun duur kleiner in de repeteer- dan in de leerproeven.

Wat de gemiddelde afwijking aangaat, zij is voor alle proefpersonen bij I en II, in de leer- en in de repeteerproeven grooter voor het interval dan voor de groepen, waaruit volgt, dat ook hier het rhythme beter wordt vastgehouden voor de groepen dan voor de intervallen. Daar in de meerderheid der gevallen de gemiddelde afwijking kleiner is bij I dan bij II, schijnt, over het

algemeen, de natuurlijke leerwijze, meer dan de experimenteele, bevorderlijk te zijn aan het gelijkmatig reciteeren der geleerde reeksen.

CONCLUSIES.

1. Met een enkele uitzondering rhythmeerden al onze proefpersonen reeds bij de eerste herhaling; d. w. z. de inprenting geschiedde reeds bij de eerste herhaling volgens groepen en intervallen.

2. Nagenoeg immer vertoont het rhythme der eerste herhaling de strekking om met de volgorde der groepen een weinig sneller te worden. Deze versnelling komt bij I (natuurlijke leerwijze) èn in de leer èn in de repeteerproeven — in de laatste echter minder duidelijk — zoowel aan de groepen als aan de intervallen ten goede. Bij II (experimenteele leerwijze) is deze versnelling slechts voor de groepen duidelijk aan te toonen. Steeds zijn in de repeteerproeven de tijdswaarden der groepen en intervallen kleiner dan de daarmede overeenkomende in de leerproeven. Over het algemeen is bij de eerste herhaling de experimenteele leerwijze, meer dan de spontane, bevorderlijk aan de standvastigheid van het rhythme; vooral is de duur der intervallen bij gebruik der eerste gelijkmatiger, hoewel, over het algemeen, ook hier het rhythme beter wordt vastgehouden voor de groepen dan voor de intervallen.

3. Wat de veranderingen betreft, die het rhythme met het toenemen der bekendheid van de leerstof ondergaat, neemt men waar, dat, over het algemeen, de tijdsduur, die op elke lettergreep der groepen valt, waarin de reeksen worden verdeeld, progressief met de bekendheid van het te leeren materiaal toeneemt. De strekking, die het rhythme vertoont om met de volgorde der groepen sneller te worden, blijft bestaan, wanneer de bekendheid met de leerstof aangroeit. Een enkele afwijking daargelaten, is het eerste interval of grooter dan het tweede of daaraan gelijk. De strekking van het tweede interval, om, met betrekking tot het eerste, af te nemen, die reeds bij het rhythme der eerste herhaling vaag is aangeduid, blijft dan ook gedurende het geheele leerproces bestaan. In de repeteer-proeven komen, ofschoon minder duidelijk, dezelfde gelijkmatigheden voor. Van al deze gelijkmatigheden is echter bij gebruik der experimenteele leerwijze niet veel te bespeuren, hoewel ook hier met de toename in bekendheid van het materiaal, het rhythme beter wordt vastgehouden voor de groepen dan voor de intervallen.

4. De recitatie had in onze proeven volgens groepen en intervallen plaats en ook hier is de gemiddelde duur van den op een lettergreep der groepen vallenden tijd over het algemeen kleiner dan die van de laatste tot een groep behoorende syllabe.

Zoowel bij I als bij II, zoowel in de leer- als in de repeteerproeven, neemt de gemiddelde duur van den op een lettergreep der groepen vallenden tijd met de volgorde der groepen af. De intervallen vertoonen minder gelijkmatigheden, hetgeen niet te verwonderen valt, als men bedenkt, dat de eerste lettergreep van een groep zooveel moeilijker wordt gereproduceerd dan de andere, waardoor de tendentie tot rhythmeeren met reproductie-strekkingen van zeer verschillende sterkte interfereert.

Ook bij de recitatie is, nagenoeg zonder uitzondering, de gemiddelde duur van den op een lettergreep van een der groepen vallenden tijd, zoowel bij I als bij II, voor de leerproeven grooter dan voor de repeteerproeven. Voor de intervallen geldt dit in veel mindere mate; toch is, in de meerderheid der gevallen, ook hun duur kleiner in de repeteer- dan in de leerproeven.

Het rhythme der recitatie wordt eveneens beter vastgehouden voor de groepen dan voor de intervallen. Daarenboven schijnt, over het algemeen, de natuurlijke leerwijze, meer dan de experimenteele, bevorderlijk te zijn aan het gelijkmatig reciteeren der geleerde reeksen.

Anatomie. — De Heer WINKLER biedt eene mededeeling aan van den Heer G. P. FRETS: *„Mendelistische splitsingsverschijnselen bij de erfelijkheid van den hoofdvorm".*

(Mede aangeboden door den Heer VAN WIJHE).

De beteekenis van den hoofdvorm als anthropologisch kenmerk is in het licht gesteld door de onderzoekingen van ANDERS RETZIUS (1842—1860) [1]. RETZIUS voerde de schedelmeting in en baseerde op de schedelmaten de indeeling der rassen. Hij onderscheidt het brachycephale of korte en ronde, ook wel vierhoekige en het dolichocephale of lange en ovale schedeltype.

Met deze onderzoekingsmethode begon een nieuwe periode in de anthropologie. De taak was, om van verschillende volken en rassen den schedelindex, d. i. den schedelvorm uitgedrukt in de verhouding $\frac{100 \times \text{Breedte}}{\text{Lengte}}$, te leeren kennen. Ook ging men, nadat voor de dolichocephale en de brachycephale schedel vaste waarden aangenomen waren, na, hoe de dolichocephalie en de brachycephalie over de verschillende landen verspreid is.

Voor de experimenteele erfelijkheidsleer is de beteekenis van den hoofdvorm een andere, namelijk zijn erfelijkheidsbeweging. Deze vraag is in de anthropologie niet geheel onbekend, doch werd daar uitgeschakeld. A. RETZIUS b.v. wijst er op, dat men, om zeker te zijn, met het zuivere type te doen te hebben, materiaal van het platteland moet kiezen en als hij over een groote collectie schedels, b.v. Zweedsche, beschikt, kiest hij door een eerste vergelijkend onderzoek er enkele uit, die geen toevallige of vreemde eigenschappen vertoonen.

De experimenteele erfelijkheidsleer onderzoekt de erfelijkheid, om hare beteekenis voor het vraagstuk van het ontstaan van soorten. Bovendien om hare practische beteekenis voor den mensch, wat betreft de teelt van dieren en planten en ook wat betreft ziekten van den mensch en rasverbetering. Dit laatste onderdeel van de erfelijkheidsleer wordt als eugeniek of eugenese onderscheiden.

Erfelijkheidsonderzoekingen van raskenmerken zijn er nog weinig

---

[1]) A. RETZIUS. Ethnologische Schriften. Stockholm 1864.

verricht. De erfelijkheidsbeweging van den hoofdvorm is nog niet methodisch onderzocht. HULST [1]) vermeldt in een lijst van eigenschappen, die volgens de regels van MENDEL splitsen, dat rondhoofdigheid dominant is over langhoofdigheid en E. FISCHER [2]) leidt uit zijn bastaardmateriaal af, dat de hoofdvorm hoogstwaarschijnlijk volgens de regels van MENDEL vererft. Uit de literatuur van nietmendelistische onderzoekingen, doet FISCHER bovendien nog enkele aanhalingen, die er voor spreken, dat brachycephalie dominant is over dolichocephalie.

De bovengenoemde tweeledige beteekenis van erfanalytische onderzoekingen bij den mensch hebben mij er toe gebracht, een onderzoek van de erfelijkheid van den hoofdvorm te verrichten. Deze eerste mededeeling betreft het resultaat van een duizendtal metingen. Mijn materiaal bestaat uit de bezoekers van patienten van het krankzinnigengesticht Maasoord der gemeente Rotterdam. Door talrijke reizen naar Rotterdam en andere plaatsen, dus eenigszins op de wijze der fieldworkers, heb ik van families, voor wie dit van belang was, zoo volledig mogelijk alle leden gemeten. Ook eenige andere families zijn in de tabellen opgenomen. De uitgebreide tabellen, waarop deze mededeeling steunt, zullen later worden gepubliceerd. Alle metingen en berekeningen zijn door mij zelf verricht.

Tot de keuze van den hoofdvorm voor een mendelistisch onderzoek leidt ook de anthropologische kennis er van. A. RETZIUS heeft voor den dolichocephalen en den brachycephalen schedelvorm geen vaste waarden aangegeven. In een brief aan DUVERNOY (1852) zegt hij [3]), dat bij den dolichocephalen schedel de lengtemaat gewoonlijk de breedte met $\frac{1}{4}$ overschrijdt, terwijl bij den brachycephalen schedel dit verschil tusschen $\frac{1}{5}$ en $\frac{1}{8}$ wisselt. Deze cijfers beteekenen voor den dolichocephalen schedel dus een indexwaarde 75 en voor de brachycephale een schommeling van den index tusschen 83 en 88. G. RETZIUS geeft tot deze uitingen de toelichting, dat zijn vader een tusschenruimte liet tusschen de voor de beide groepen vastgestelde typische maten; hij stelde centra op, waarom de verschillende schedelvormen geordend kunnen worden.

Als dit zoo was, dan zou, als een bevolking behalve dolichocephale ook brachycephale raselementen bevatte, men mogen verwachten, dat, als men de indices, uit vele waarnemingen berekend,

---

1) C. C. HURST. Mendelian Characters in Plants, Animals and Man. S. 192. Mendel Festschrift in Verh. d. nat. forsch. Ver. in Brünn. 49. Bd. 1910.

2) E. FISCHER, Die Rehobother Bastarde und das Bastardierungsproblem beim Menschen. Jena 1913.

3) l. c. S. 118.

in een kromme vereenigde, dit onderscheid in den vorm van de kromme, nl. een tweetoppigheid, zou te voorschijn komen. Men zou een top bij ongeveer 75 en een bij 85 vinden. Voor zoover in de literatuur dergelijke krommen meegedeeld zijn, ziet men geen duidelijke tweetoppigheid. (RETZIUS en FÜRST [1]), BOLK [2]), E. FISCHER [3]); vgl. ook WELCKER [4]) S. 42). Ook in de krommen van mijn materiaal ontbreekt ze (fig. 1—5). Dit is mogelijk, wanneer het dolichocephale type bij kruising met het brachycephale alle mogelijke tusschenvormen gelijkelijk doet ontstaan, doch nog eer, als er niet twee typen zijn, doch meerdere. De oplossing van deze vragen wordt door de experimenteele erfelijkheidsleer gezocht. Algemeen biologisch is de vraag: zijn de dolichocephale en de brachycephale hoofdvorm het onderscheidingskenmerk van twee rassen, dus van elementaire soorten en mendelistisch uitgedrukt: wordt de hoofdvorm bepaald door erfeenheden en door hoeveel. Zoo is dus het onderzoek van den hoofdvorm een erfanalytisch vraagstuk, dat door familieonderzoekingen moet worden bestudeerd.

Het materiaal, waarvan de samenstelling door de krommen (fig. 1—5) aangegeven wordt, bestaat uit families van ééne generatie (broers en zusters), van twee generaties (ouders en kinderen) en van drie generaties (een tot vier grootouders, ouders en kinderen).

Bij een eerste overzien van het materiaal wordt de indruk gewekt, dat van een familie van broers en zusters, de broers vaak lagere indices hebben dan de zusters. In de kromme 6*a* en 6*b* zijn 169 broers en 169 zusters bijeen gebracht, die zoo gekozen zijn, dat steeds uit ieder gezin evenveel broers als zusters genomen zijn. Zijn er van een gezin dus twee broers en vier zusters gemeten, dan zijn in de krommen twee broers en twee zusters (en wel de beide oudste) opgenomen. Uit deze krommen blijkt nog duidelijker dan uit de krommen van het totaal aantal vrouwen en mannen (fig. 2 en 3), dat de mannen in 't algemeen iets lager index hebben dan de vrouwen. Van de mannen ligt (fig. 2 en 3) een top bij 77.5 en een bij 82, van de vrouwen ligt de top bij 80; van de broers (fig. 6*a*) ligt de top bij 79, van de zusters bij 81.5. Indices onder 77 hebben 33 broers en 12 zusters. De variatiebreedte is van de zusters (74—89) ook iets kleiner dan van de broers (72—90).

Gaan we er nu toe over, om van ons materiaal de erfelijkheids-

[1]) RETZIUS und FURST. Anthropologia Suedica. 1902.

[2]) L. BOLK. De bevolking van Nederland in haar anthropologische samenstelling. (Uit Gallee. Het Boerenhuis. Utrecht 1908).

[3]) E. FISCHER l. c.

[4]) H. WELCKER. Untersuchungen über Wachsthum und Bau des menschlichen Schädels. 1. Theil. Leipzig. 1862.

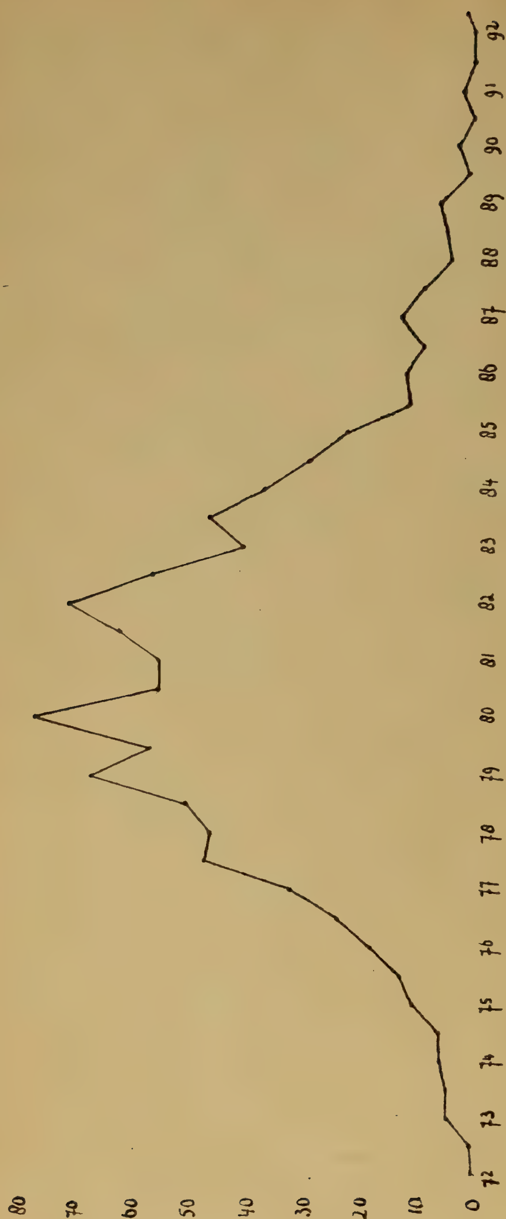
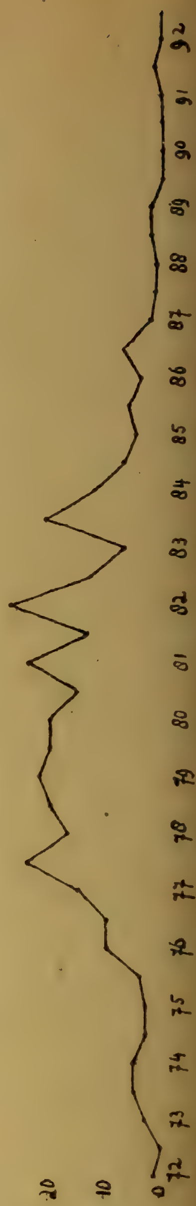

Fig. 1.


Fig. 2.


Fig. 3.

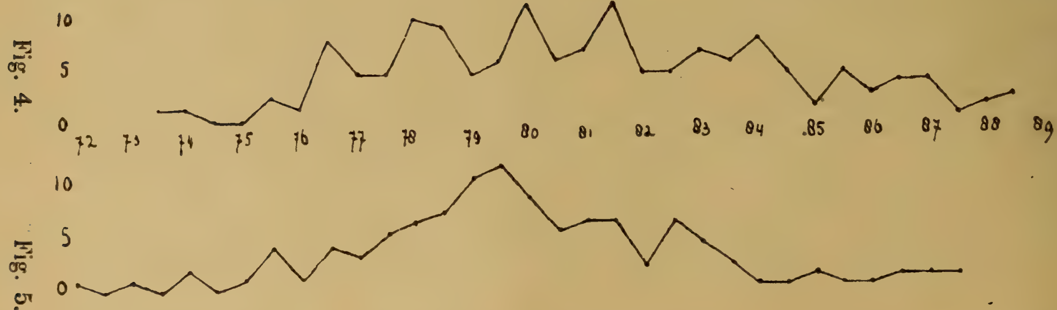

Fig. 4.


Fig. 5.

Fig. 1—5. Krommen die een overzicht geven van het materiaal. Fig. 1. Het materiaal, omvattend 1014 metingen. Fig. 2. De vrouwen, 661 metingen. Fig. 3. De mannen, 353 metingen. Fig. 4. 120 personen geboortig van de Z.-Holl. eilanden; ook van de ouders en meestal van de grootouders is het bekend, dat zij daar geboren zijn. Fig. 5. 100 personen uit Rotterdam geboortig; eveneens ouders en grootouders.

beweging van den hoofdvorm te onderzoeken, dan volgen we daarbij den weg, die door andere onderzoekers (RÜDIN, DAVENPORT, LUNDBORG) gegaan is: we gaan na, of de gegevens een mendelistische duiding toelaten. We nemen hierbij aan, dat de lengte-breedte index den

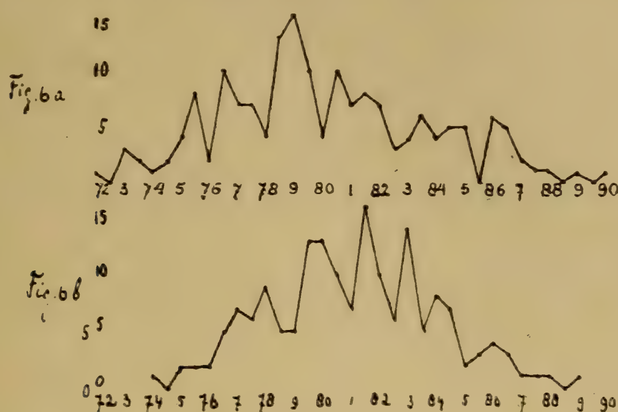


Fig. 6.

169 broers en 169 zusters. Van iedere familie zijn evenveel broers als zusters opgenomen.

hoofdvorm typeert. Op de tegenwerping[1]), dat de index slechts twee afmetingen vertegenwoordigt, heeft A. RETZIUS geantwoord, dat de ervaring leert, dat de index inderdaad als uitdrukking voor den hoofdvorm mag gelden. Een andere vraag is, of een mendelistische analyse voor de erffactoren van den hoofdvorm zich er toe kan bepalen de erfelijkheidsbeweging van den index na te gaan. In dit geval zou men te doen hebben met één paar erfeenheden of met één reeks van erfeenheden (voor den grooten en den kleinen index, of voor meerdere verschillend groote indices). Wanneer de lengte en de breedte apart mendelen, dan heeft men met twee paar erfeenheden te doen of met twee reeksen er van (resp. voor de groote en kleine lengte en idem breedte, of voor meerdere verschillend groote lengten en verschillend groote breedten). Beide mogelijkheden zullen onderzocht worden.

Ook als de hoofdlengte en -breedte apart mendelen, zullen splitsingsverschijnselen in den index tot uitdrukking komen. We beginnen er mee, deze na te gaan. Daarbij hebben we het voordeel, dat het heele materiaal, ook dat van niet-volwassenen beschouwd kan worden.

In de eerste plaats gaan we na, of er splitsing is. Vóór splitsing pleiten die gevallen, waar bij weinig verschil van de indices der ouders, de kinderen zeer uiteenloopende waarden vertoonen, of als een

[1]) A. RETZIUS, l.c. S. 57.

enkel kind een sterk afwijkenden index heeft. In de tabelen I en II zijn eenige van dergelijke gevallen bijeen gebracht. De voorbeelden

TABEL I.

Weinig verschil der indices der ouders, veel verschil van die der kinderen.

Familie-nummer	Vader	Moeder	Kinderen											Tabelnummer [1]
			Zoons						Dochters					
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	
XLVIII	79.7	78.7	79.9	83.6					86	83.1	79.1	80.6	82.4	I
LVI	80.1	79.9	76.3						84.8					I
LXIV*b*	77.6	76.2	73.2						80.9					I
CXXIV*a*	80.1	79.8	78.9	82.1	86.5	85.1			85.9	79.8	83.1	79.7		I
CXXXVII	80	82.1	76.9						82.9	81.4	82.5			I
CLXXIII	80.1	81.3	87	81.8					83.8	83.2	82.8			I
CLXXVII	81.4	81.4	81.4	84.5					81.3	79.4	83.6	79.7		I
XL		81.8	83.6	80.5					77.8	83.6	81.7	82.1		II
CXIV			82.5	81.8	76.7				78					II
XXXIV*a*	79.7	79.1	78.7	81.9	83.6	80.3	84.8		80.1	81.7				III
LXXXVII*c*	82.2	81.8	81.8						84.7	79.1	80.3			III
LXXXVII*d*	82.7	82.2	75.9	80.9	84.3				77.8					III
LXL	80	80.4	81.3	79.7	73.7	80.8	81.7	79.2	80.1	88.8				III
XCIII*a*	81.8	82.6	83.7	78.4	81.7	86.1								III
CLXXIX*a*	80.8	80.9	80.9	84.7					88.9	86.7	86.6	82	81.6	III
XXII*d*	81.4	81.7	80.4	82.9					83.5	79.6				III
XXII*c*	80.2	80							83.8	78.6				III
LXXXIV	84.7	85	85.4	80.8										V
CLXXVII*d*	81	81.5	75.2						77.9					V
CLXXXII*b*	83.7	81.3	82.6	81.7	79.4				77.5	84.7	85.3	80.8		V

van tabel I kan men de uitdrukking achten van de formule $DR \times DR = DD + 2DR + RR$, die van tabel II van een meer ingewikkelde splitsing (zie p. 373).

Bij het doorzien van de lijsten, die van het materiaal aangelegd zijn, treft de groote variabiliteit der indices en ook de onregelmatigheid. De groote variabiliteit maakt het onwaarschijnlijk, dat de

[1]) Dit nummer verwijst naar de groote tabellen (zie p. 368).

erfelijkheid eenvoudig door één paar erfeenheden, brachycephalie-dolichocephalie, bepaald zou zijn. Als dit zoo was, zou men meermalen homozygote ouderparen moeten aantreffen, waarbij dus een kindergroep zou behooren met zeer geringe verschillen der indices. Deze komen echter in de lijsten niet voor. De tabel, die de families bevat met vier grootouders, waarvan dus drie volledige generaties bekend zijn, levert bovendien het volstrekte bewijs dat de hoofdvorm niet volgens een enkel allelomorphe paar factoren overerft. De duiding van de erfelijkheidsbeweging volgens het monohybride schema verwerpen we dus daarom.

Zeer wel mogelijk is, dat de erfelijkheidsbeweging van den hoofdvorm door een reeks van erffactoren bepaald wordt. De erfelijkheid verloopt dan volgens het type, dat door NILSSON-EHLE [1]) (1909—1911) voor graansoorten stelselmatig uitgewerkt is en dat verschillende onderzoekers (LANG, T. TAMMES e.a.) op hunne resultaten en die van anderen (CASTLE) van toepassing achten. Wordt de hoofdvorm, in den zin van NILSSON EHLE, bepaald door eenige paren erfeenheden, dus $A_1\ A_2\ A_3\ldots$ en $a_1\ a_2\ a_3\ldots$, dan kan van een ouderpaar de vader een erffactor bezitten, die de moeder mist en omgekeerd, of in heterozygoten vorm. Door combinatie van factoren kunnen dan onder de kinderen hoofdvormen optreden met indices, grooter resp. kleiner dan de ouders. Er ontstaat in 't algemeen een groote variabiliteit met onderling kleine verschillen, wat bij een beperkt aantal individuen den indruk van intermediaire erfelijkheid kan maken. Door bijzondere combinaties, die, zooals gemakkelijk te berekenen is, zeer zeldzaam zijn, kunnen ook grootere afwijkingen optreden. Het bewijs leveren, dat een kruising dit schema volgt, kan men door gescheiden kweeken van de derde bastaardgeneratie (F_3). Dan moeten verschillende getalverhoudingen optreden, naar gelang van het aantal mendelende factoren, dat men voor de duiding van de tweede bastaardgeneratie aangenomen heeft. Dit vond inderdaad in de proeven van NILSSON-EHLE plaats.

Dat, als de erfelijkheid aan den hoofdvorm de splitsingsregels van MENDEL volgt, in dezelfde richting werkende factoren in den zin van NILSSON-EHLE zullen aangenomen moeten worden, daarvoor pleiten de gegevens van verschillende families. Zoo b.v. die, welke in tabel II zijn bijeengebracht, waar één index sterk afwijkt van de overige. Ook die van tabel VII, waar de indices der kinderen, die van de ouders naar beide zijden of naar één zijde overschrijden.

---

[1]) H. NILSSON-EHLE. Kreuzungsuntersuchungen an Hafer und Weizen. I und II, 1909 u. 1911. Acta Universitatis Lundensis Lund.

TABEL II.

Rijen van indices, waarvan een enkele sterk afwijkt.

Familie-nummer	Vader	Moeder	Kinderen								Tabelnummer
			Zoons			Dochters					
			1	2	3	1	2	3	4	5	
I	76.3	80.3	80.3	80.2	81.1	80.6	**84.3**				I
III	76.5	81.5	77.3	79.2	**84.1**	82.7	80.9	78.6	81.3		I
XVII	77.8	81.7	78.7	79.2	79.5	77.7	**88.4**	**84.8**			I
CLXIV	79.2	77.8	76.3			79.7	76.8	75.8	77.8	**83.5**	I
CXCVI	74.7	79.5	74.1	**82**		78.3					I
CLIV						77.8	75.1	79.6	**82.5**	79.2	II
XXXVII	77.3	76.8	77.9	**82.3**		79.6					III
CCXV	78.1	81	77.5			**85.6**					III
XVI		80.5	83.8	**73.5**		84	85.6	82.3	82		II
CXV*b*		76.3	76.8	77.7		83	75.4	79.6	79		IV

We vinden in het bijeengebrachte materiaal dus aanwijzingen voor de opvatting, dat er bij de erfelijkheid van den hoofdvorm splitsing plaats vindt en dat daarbij eenige paren van erffactoren betrokken zijn.

Een tweede vraag is, of bij deze alternatieve erfelijkheid de eerste bastaardgeneratie (F_1) intermediair is, of dat er dominantie is. Wanneer, zooals Hurst uit de literatuur aangeeft, brachycephalie dominant is over dolichocephalie, dan zullen uit het huwelijk van twee dolichocephale personen, alleen dolichocephale kinderen geboren worden. Immers, de brachycephale hoofdvorm is dan bepaald door den erffactor D (dominant), de dolichocephale door den factor R (recessief), de eerste kan voorgesteld worden door de formule DD of DR, de tweede alleen door RR en de paring van twee RR's geeft alleen RR nakomelingen. De groote variabiliteit, het niet-voorkomen van families, bij wie een bepaalde hoofdvorm nagenoeg constant overerft, de complicaties, in de gevallen, waar drie generaties volledig bekend zijn deden ons reeds besluiten, dat niet één enkel paar factoren de erfelijkheidsbeweging van den hoofdvorm bepaalt, doch we achten het mogelijk, dat daarbij eenige in dezelfde richting werkende factoren werkzaam zijn. Daarbij kan nog dominantie

heerschen en het voorkomen van families (tab. III), bij wie alleen betrekkelijk lage hoofdnummers voorkomen, schijnt daarvoor te spreken. Ook families (tab. IV), waar één der ouders brachycephaal is en alle of de meeste kinderen brachycephaal zijn, komen voor. Er zijn echter ook families (tab. V), bij wie dit niet het geval is; eveneens worden er families aangetroffen (tab. VI), bij wie de indices weinig uiteenloopen, maar die wat hooger zijn, dan voor dolichocephalie gelden. Naast splitsing kunnen we dus niet eenvoudige dominantie van brachycephalie aannemen.

Voor de mogelijkheid, dat de erfelijkheidsbeweging bepaald wordt door een rij van in denzelfden zin werkende factoren, die ieder voor zich een intermediaire eerste bastaardgeneratie (F_1) geven, pleiten vooral de reeds vermelde gevallen (tab. VII), waar de indices van de kinderen die van de ouders naar éene zijde of naar beide zijden overschrijden. Deze verklaringswijze kan bovendien ook heel goed op andere verschijnselen van ons materiaal worden toegepast. Zoo kan de groote variabiliteit der indices der kinderen en het geringe verschil van die der ouders (tab. I) hieruit voortkomen, dat de ouders de factoren in heterozygoten vorm bevatten, zoodat zij uiterlijk intermediair zijn. Onder de kinderen zullen dus verschillende homozygote vormen, dus zeer uiteenloopende waarden der indices voorkomen. Het apart optreden van een sterk afwijkende indexwaarde (tab. II) komt volgens deze voorstelling door de zeldzame combinatie van twee of meer in dezelfde richting werkende factoren in homozygoten vorm (één van 16 gevallen bij het dihybride, een van 64 gevallen bij het trihybride schema). De geringe onderlinge verschillen der tabellen III en VI kunnen verklaard worden door aan te nemen, dat de uitgangsvormen nagenoeg dezelfde factoren bevatten, zoodat dus bij de kinderen geen nieuwe uiteenloopende combinaties optreden. Ook de gevallen van tab. VIII, die voorbeelden bevat van uiterste waarden van indices van een der ouders, zijn aldus te duiden. Een zeer lage indexwaarde wordt veroorzaakt door het gemis een zeer hooge door de aanwezigheid in homozygoten (raszuiveren) vorm van eenige in dezelfde richting werkende factoren. Het is dus duidelijk, dat onder de kinderen gewoonlijk die uiterste waarde niet zal voorkomen.

Wat aan deze duidingswijze ook beteekenis geeft, is de mogelijkheid, om de begrensdheid van de selectie te verklaren: door selectie kan men niet meer bereiken dan den vorm, die alle in dezelfde richting werkende erffactoren in homozygoten vorm bevat. Voorbeelden in ons materiaal van „selectiewerking" (volgens Nilsson-Ehle's duiding dus van factorencombinatie) zijn de families III en

TABEL III.

Lage indices der ouders en der kinderen.

Familie-nummer	Vader	Moeder	Kinderen: Zoons 1	2	3	4	Dochters 1	2	3	4	5	6	7	Tabelnummer
XXI	75.8	77.9	79.7	77.1			76.9	74.2	81.2					I
XXVII	76.8	78.9	76.3				79.8	79.4	78.8					I
XXXIV	79.1	79.7	73.6	75.3	73.1	72	79.1	75.6	75.8	77.9	77.8	77.4	78.6	I
LXXXVI	79.2	78.7	78.7	79.5	75.5		75	77.8	78.5					I
CXXXVI	78.5	80	78.3				77.6							I
CCV	78.1	78.9	78.2				77.5							I
IX							77.4	78.2	78.2					II
XXXII*a*			76.5	74.6	73.7		75.9							II
XXXVII*a*	76.7		79.2	76.5	75.7		77.2	78.2	76.8	77.1	76.8	79.8		II
LXI		79.5					74.2	76.9	77.6					II
LXXXIII		79.2					76.5	74.9	76.6					II
CLI			78.3				78.8	78.5						II
CXV		73	77.8	74.3			74.9	76.3						II
CLII	78.8						79.9	77.1						III
CLXL		79.3	77.3	78.8			77.2	78.1	78.1	79.2				II
CLXXXII	77.6	79.8	78.3	78.3	78	74.5	80.7	77.4	79.5					V

TABEL IV.

Families, waarvan één der ouders en de meeste der kinderen een hoogen index hebben.

Familie-nummer	Vader	Moeder	Kinderen: Zoons 1	2	3	Dochters 1	2	3	4	5	6	Tabelnummer
III*b*	82.4	78.3				83	87.2	83.9	84.7	83	86.1	I
LXXXIII	77.3	85.3				84.7	84.1	87.3				I
LXXXV	75	84.7	83.6	78.9	79.4	81.3	79.2	79	80			I
LXXXVIII	78.3	83.2	83.3			76.4	84					III
CLXVII	76.4	89.2	85.8	86.1		83	79.3					I
CCXXXIV	82.2	87.3	86.3			84.5	86.7	87.9				I
CLXXVIII		75.5				80.4	81.6	83.5				II
CLXXIX		74.3	84.2			82.5	80.7					II
XVI*c*	77.8	85.6	85.9	84.3		81.6	84.2	82.2	80.2	87		III
LXXXVII*e*	75.4	87.8	78.7	86.2	81.9	84.6	83.1					III
CLXXIX*b*	77.2	85.2	80.6			85.8	83.2	80.8	83			III
CCXII						82.5	83.7	83.4	84.9			II
III*a*			84.5	82.4		83.6	82.9	81.5				II
CXCVII			86.5	85.3		85.7						II

TABEL V.

Families, waarvan één der ouders een hoogen index heeft, terwijl van de kinderen slechts één enkele een hoogen index heeft.

Familie-nummer	Vader	Moeder	Kinderen													Tabelnummer
			Zoons						Dochters							
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	
III*e*	83	86	79.1	81	86.1	78.5	85.2	78.2	80*)	81.8	80.8	84.5	86.5	84.2		III
CXLVII	85	79	79.3	80.2	84.4	80.8	85.2	78.5	78*)	86.8*)	81.2*)	80.2	81.8			I
CLXXIX*c*	79.7	82.2	80.8	80.7					80.7	81.8	77.5					I
CXCV	79.2	83.3	78.8						81.5	82.6	81.8					I
VII		84.2	74.5	79.7					76.7							II
XCVI		84.6	79						77.7							II
XVI*b*	78.7	84	77.9	80.7	79.7	83.4	80.7		80	79.7	79.5	79.7	81.8	81.6	83.2	III
XI	83.4	75	76						81.8	80	80.6	79.4				I
XIX	78.5	84.2	77.6	79.4					79.8	80.5	77.5	78.5				I
XVII*a*	76.7	84.7	76.6	76	76.2				75.5	78.8						I
XXXII*f*	79.2	84.1	78.7						81.7	80.8	85					I
LXVIII	79.8	83.6	78.7	77.8	79.8				77							I
LXXVI	78.7	85.9	77.4						81 3**)	77.1**)						I
CXXX	84.9	78.4	75.5													I
XXXIV*c*	75.3	83	75.5	85.2					76.8	76.3						III
XXII*e*	75.6	83.8	81.1	81.1					79.7	80.2						V
XII	79.6	82.1	80.8						81.4	79.2	78.1	78.4				I

*) Zoons, dus 7 zoons en 5 dochters en 9 zoons en 2 dochters.
**) 2 dochters uit het eerste huwelijk van de moeder.

TABEL VI.

Iets hoogere waarden der indices van de ouders en van de kinderen.

Familie-nummer	Vader	Moeder	Kinderen									Tabelnummer
			Zoons			Dochters						
			1	2	3	1	2	3	4	5	6	
XII	79.6	82.1	80.8			81.4	79.2	78.1	78.4			I
XV	81.2	84.4	83	82.2		81.3	78	78.5	83.5	82.2	82.4	I
CXXXI*a*	81.8	80.4	78.7	78.8	81	79.7						I
CLX	81.8	77.8				77	77.5	77.6	79	78.1	78.7	I
LI		80.2	80	80.4		81.5						II
LX		81.6				81.6	81.1					II
LXXXVII*b*		80.3	80.7	81.3		79.9	80	79.8	82.1			IV
CLXXI*a*			79			80.5	79.8	81.6				II
CLXXVII*b*	82.1	82.3	78.8			82.6	81.3	82				III

TABEL VII.

Overschrijding der variatiebreedte naar beide zijden, naar de dolichocephale en naar de brachycephale zijde.

Familie-nummer	Vader	Moeder	Kinderen												Tabelnummer
			Zoons						Dochters						
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	
XXII	77.9	81	76.3	75.6	79.7	76.5			81.7	79.4	82	82.2			I
XXXVI*a*	79.8	81.5	85.8						84.1	76.4	78.1				I
CLXXI	78.3	79.8	77.4	81.7	82.7	81.5	81.2	81.8	77.3	82.8	82.6	79.8	80.3		I
CXCIII	81.8		76.7						85.9	85.2					II
XV*a*	83	80.2	77.7	87.7	88										III
XXXIV*a*	73.1	76	74.1	70											V
XXXIV*e*	81.3	78.3	73.2						76.7	76	80.3				I
XXXIV	79.1	79.7	73.6	75.3	73.1	72		78.6*)	79.1	75.6	75.8	77.9	77.8	77.4	I
III*c*	84.5	80.2	83.3	80	83.7				86	83.5	86.7				I
III*f*	82.2	83.5							87.5	91					I
XXII*b*	82.4	78	81.5	84	84.6				79.7						I
XXXVI*b*	78.8	84	86.7	88.2	79.7				83.1	83.5	81.2	87.4	80.2	86.7	I
LXXXIV*a*	80.4	75.5	84.7	79	81.3	81.5	83.3	82.2	81.1						I
LXXXIX	81.3	78.9	83.7	85.1					81.4						I
CIX	75.8	80	83.2						83.8	80.3					I
CXIII	83.1	83.7							89.5	84.1					I
CXXIV	82.2	86.9	80.8	84.9	86.3				87.4	88.1	86.6				I
CXLVIII	73.8	77.4	81.5						83						I
CXV*e*	77.8	76.3	80.7	81	83.7	80.5			80						III
XXII	76.3	76.2	78.2	76.7					82.2						III
CXV*a*	74.3	78.2	79.8	76.8					79.6	81.5	80				III
CLXV	85.1	83.8	88.2	89											I
CXVIII		81.1	87.1						83.7	85.7					II
LXXXVII		81.2	85.6	82.2					82.2	87.8					II
CXXII		80.9	89	83.2					86.8	84.1	80.5	82.6			II
XXXII*e*	76.7	81.7	85						84.7	87.5					V

*) Zevende dochter.

TABEL VIII.
Uiterste waarden van een der ouders.

Familie-nummer	Vader	Moeder	Kinderen								Tabelnummer
			Zoons			Dochters					
			1	2	3	1	2	3	4	5	
LVII	72.6*)	78.9	81.6			81.3					I
LVII*a*	72.6*)		75.3	80.5		79.8					II
XLIII		72	79	75		81	79	78	81.3		II
LXXXVII*e*	75.4	87.8	78.7	86.2	81.9	84.6	83.1				III
CVIII		87.6				82.2	83.1				II
CXII		85.9	81.8	82							II
CXV		73	77.8	74.3		74.9	76.3				II
XVI*a*	73.5	82.3	80.4	82.2	75.5	82.5	79.7	80	80.5		III
XXXIV*b*	73.6	80.2	75.5	79.2	79.7	82	80.6				III
LXVI	88.5	81.1	91.4	89.5		90	86.9	86	92	85.8	III
CLXXIII*a*	87	78.5	75.6								III
LVII*a*	72.6		75.3	80.5		79.8					IV
CLXXVII*a*		85.7	80	79.8	81.3						IV

*) Dezelfde persoon; eerste en tweede huwelijk.

XXXIV (zie de stamboomen fig. 7). Van fam. XXXIV hebben de ouders en elf kinderen vrij lage indices, nl. de ouders 79 en de kinderen 72—79. Nemen we aan, dat de ouders ieder een verschillenden factor voor brachycephalie bezitten, waarmee dus afwezigheid van een dergelijken factor (waardoor dolichocephalie ontstaat) overeenkomt, en dat ze b.v. beide nog een derden factor in heterozygoten vorm bezitten zoodat de formules der ouders zijn $A_1A_1\ a_2a_2\ A_3a_3$ en $a_1a_1\ A_2A_2\ A_3a_3$, dan worden de lage waarden, 72 en 73, der kinderen verklaard door b.v. het ontbreken van de twee factoren voor brachycephalie $(a_1a_1\ a_2a_2\ A_3a_3)$. De dochter en de twee zoons, die in families trouwen, waar verschillende hoogere indices voorkomen, zullen dus onder hun zeven, vijf en vier kinderen hoogere waarden zien optreden, de zoon 73.1 echter, die trouwt met eene dochter 76 uit eene familie, wier leden ook alleen vrij lage indices hebben, heeft de groote kans, dat onder zijn kinderen er zijn, die een factoren-combinatie vertegenwoordigen, die aan de afwezigheid van b.v. drie erffactoren $(a_1a_1b_1b_1c_1c_1)$ beantwoordt; dergelijke kin-

deren overschrijden dan de lage indices der ouders naar de dolichocephale zijde. Dit is in deze familie inderdaad het geval: de beide zoontjes hebben een index van 74 en van 70. Dezelfde redeneering, doch nu voor de combinatie van de factoren, wier aanwezigheid brachycephalie geven, geeft voor Familie III de verklaring van het optreden in de derde generatie van de zeer hooge indices 90—95.

Moeielijkheden, die onze resultaten voor de mendelistische verklaring nog bevatten, zullen in een volgende mededeeling behandeld worden.

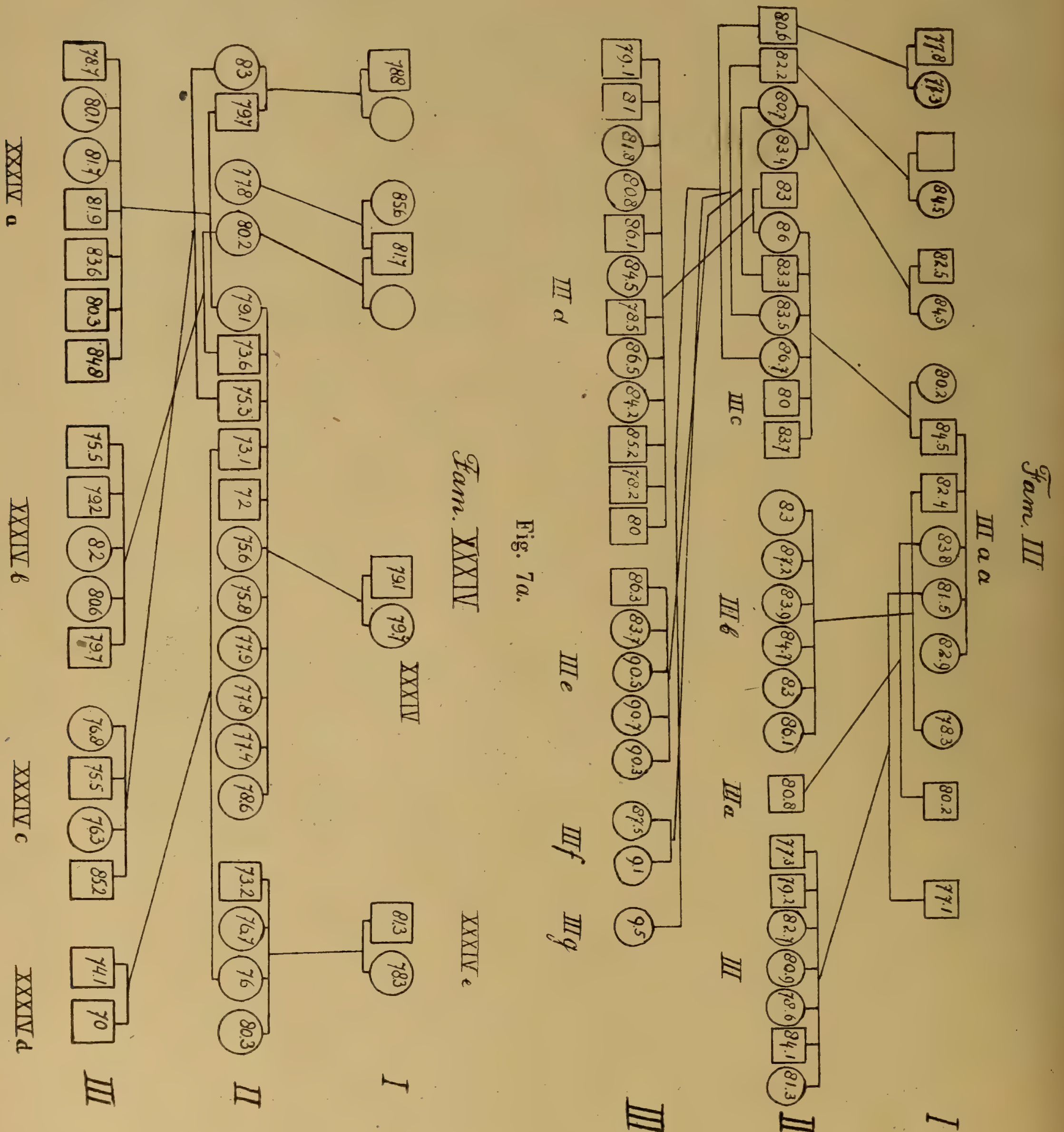


Fig. 7a.

Fig. 7b.

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt een mededeeling aan van de Heeren A. DE KLEYN en W. STORM VAN LEEUWEN: *„Over vestibulaire oogreflexen. I. Over de oorzaak van het ontstaan van den calorischen nystagmus."*

(Mede aangeboden door den Heer PEKELHARING).

Hoewel het feit, dat na uitspuiten van één oor met koud of warm water een nystagmus optreedt, al jaren lang bekend is en zeer veel proeven hierover, zoowel bij menschen als bij dieren, zijn verricht, is men over de vraag, wat de oorzaak van dezen calorischen nystagmus is, nog niet tot eenstemmigheid gekomen.

In hoofdzaak staan twee meeningen tegenover elkaar, n.l. die van BARANY en die van BARTELS.

BARANY meent dat stroomingen in de endolymphe, opgewekt door temperatuurswisseling den calorischen nystagmus veroorzaken, terwijl BARTELS de opvatting is toegedaan, dat door het uitspuiten met koud water de functie van het labyrinth geheel of gedeeltelijk wordt uitgeschakeld en door het uitspuiten met warm water het labyrinth wordt geprikkeld.

Waar het ons voornemen was, te trachten de oorzaak van den calorischen nystagmus op te helderen, hebben wij in de eerste plaats een aantal proeven genomen om na te gaan of het mogelijk is, dat de calorische nystagmus ontstaat doordat het koude water de functie van het labyrinth opheft. De uitkomsten van deze onderzoekingen zullen in deze mededeeling worden besproken.

Wij zijn bij ons onderzoek uitgegaan van de volgende overwegingen:

Wanneer de calorische nystagmus veroorzaakt wordt door het uitschakelen van het labyrinth aan de zijde, waar men uitspuit, dan moet de calorische nystagmus alle verschijnselen geven, die men verkrijgt, wanneer men het labyrinth aan die zijde exstirpeert.

Hieronder moet worden verstaan:

a. de calorische nystagmus zou zoowel wat richting, frequentie als aard betreft, geheel moeten overeenkomen met den spontanen nystagmus, die na eenzijdige labyrinthexstirpatie optreedt.

b. de nystagmus, die optreedt direct na exstirpatie van een labyrinth, zou opgeheven kunnen worden door uitspuiten van het andere labyrinth met koud water.

c. Wanneer bij een dier één labyrinth geëxstirpeerd is, treedt een spontane nystagmus op, die na eenigen tijd weer verdwijnt; de nystagmus is dan zoogenaamd gecompenseerd. In dit stadium van compensatie kan door exstirpatie of uitspuiten van het andere oor nystagmus worden opgewekt. Staat uitspuiten van het oor met koud water gelijk aan uitschakelen van het labyrinth aan die zijde, dan zijn dus, wanneer in dit compensatiestadium het intacte oor uitgespoten wordt, beide labyrinthen uitgeschakeld en dan zal de nystagmus, die optreedt, niet meer door verandering van den stand van het dier in de ruimte, in aard, richting of frequentie veranderd kunnen worden.

d. Worden bij een dier beide ooren tegelijkertijd uitgespoten, dan wordt in den regel een stadium bereikt, waarin geen nystagmus meer aanwezig is. Is nu uitspuiten van het labyrinth met koud water identiek met uitschakelen, dan zal bij gelijktijdig uitspuiten van beide ooren geen raddraaiing en deviatie der oogen kunnen optreden bij verandering van den stand van het dier in de ruimte.

De onder *a b c* en *d* genoemde punten zijn op de volgende wijze onderzocht.

ad a. Om te onderzoeken of de calorische nystagmus [hiermede wordt steeds bedoeld de nystagmus, die optreedt na uitspuiten van het oor van het dier met water van 11 à 12°, valhoogte 1,5 meter] geheel overeenkomt met den spontanen nystagmus, die na eenzijdige labyrinthexstirpatie optreedt, werden een aantal proeven genomen. In deze proeven werden de dieren [in deze proefreeks alleen katten] op een dierplank vastgebonden en daarna werd de calorische nystagmus in 6 verschillende standen van het dier onderzocht, en wel:

Stand 1 buikligging.
,, 2 rugligging.
,, 3 dier vertikaal, kop boven.
,, 4 dier vertikaal, kop beneden.
,, 5 dier in zijligging, het oor dat uitgespoten wordt boven.
,, 6 dier in zijligging, het oor dat uitgespoten wordt beneden.

Vervolgens werd aan de zijde, waar uitgespoten was, het labyrinth geëxstirpeerd. De techniek hiervan is door één onzer elders beschreven.[1]) Nadat het dier uit de narcose ontwaakt was, werd de dan opgetreden nystagmus eveneens in de bovengenoemde 6 standen onderzocht. Bij sommige dieren werd het onderzoek den volgenden dag herhaald. Hierbij werd gelet op de frequentie, op de richting en op den aard van den nystagmus. De frequentie van den nystagmus kan bij deze

[1]) Pflügers Archiv. Bd. 145 p. 549.

proeven niet nauwkeurig worden opgegeven, daar zij zoowel bij de spontanen, als bij den calorischen nystagmus van oogenblik tot oogenblik wisselen kan. De oorzaak hiervan is ons niet bekend. Misschien spelen spontane oogbewegingen hierbij een rol. Soms meenden wij op te merken dat de nystagmus sneller werd, wanneer het dier zich onrustig maakte.

Vermeld kan echter worden, dat verandering van den stand van het dier zeker een invloed op den nystagmus uitoefenen kan, zoodat b. v. de frequentie — en dit geldt zoowel voor den calorischen als voor den na eenzijdige labyrinthexstirpatie optredenden spontanen nystagmus — in buikligging steeds geringer is dan in rugligging.

Ook de aard van den nystagmus is dikwijls moeilijk nauwkeurig te bepalen. Herhaaldelijk komt het voor, dat de calorische nystagmus in een bepaalden stand eenigen tijd achtereen zuiver horizontaal is, om dan plotseling rotatoir te worden, zonder dat hiervoor een oorzaak gevonden kan worden. Steeds hebben wij na verandering van den stand van het dier eenigen tijd gewacht met het noteeren van den aard van den nystagmus om de kans te ontgaan, dat door de beweging, die het dier bij deze standsverandering maakte, de nystagmus zou worden veranderd. Steeds wordt onder een nystagmus naar links of rechts verstaan een nystagmus met de snelle component naar links of naar rechts. Bij dit onderzoek bleek nu, dat de richting van den spontanen nystagmus *niet* in alle standen overeenkomt met die van den calorischen nystagmus. De na eenzijdige labyrinthexstirpatie optredende spontane nystagmus toch heeft in alle standen steeds de snelle component naar de zijde van het intacte labyrinth, de calorische nystagmus echter heeft in buikligging en bij kop boven steeds een nystagmus naar de zijde van het niet uitgespoten oor, in rugligging en bij kop beneden steeds naar de zijde van het oor, dat uitgespoten wordt, in zijligging [stand 5 en 6] is de calorische nystagmus meestal naar dezelfde zijde als in buikligging.

ad b. Onmiddellijk na exstirpatie van een labyrinth treedt spontaan een nystagmus op naar de zijde van het intacte labyrinth. Deze nystagmus verandert, zooals sub *a* gebleken is, wat richting betreft, niet door verandering van den stand van het dier in de ruimte. Worden beide labyrinthen in één zitting of zeer kort na elkaar verwijderd, dan treedt geen nystagmus op. Staat nu calorische nystagmus gelijk met uitschakelen van het labyrinth, dan moet het mogelijk zijn, om de na eenzijdige labyrinthexstirpatie optredende nystagmus in alle standen op te heffen door uitspuiten van het intacte oor. Dit nu is niet het geval, zooals bleek uit een viertal proeven

op katten, die alle in denzelfden zin verliepen. Als voorbeeld worde het verkorte protokol van een proef gegeven.

31-5-1917 kat. Uitspuiten rechter gehoorgang met koud water 11-12° C. valhoogte 1,5 meter.

Dier in *buikligging*, horizontale nystagmus naar *links*.

Dier *vertikaal, kop naar beneden,* horizontaal en rotatoir nystagmus naar *rechts.*

Linkszijdige labyrinthexstirpatie in aethernarcose, einde der operatie 11 uur 15.

11 uur 45 spontane nystagmus *rechts* in alle standen.

Buikligging, frequentie per 10 seconden $\left\{\begin{array}{l}11\\11\\11\\11\\12\end{array}\right.$.

Kop beneden, freqentie per 10 seconden $\left\{\begin{array}{l}14\\15\\15\\18\\16\end{array}\right.$.

12 uur 10 uitspuiten rechter gehoorgang.

In *buikligging*: nystagmus naar rechts wordt veel minder, het gelukt echter niet hem geheel tot verdwijnen te brengen.

Idem *kop naar beneden*: de nystagmus naar rechts [horizontaal + rotatoir] wordt veel sterker en sneller. Frequentie is thans per 10 sec. $\left\{\begin{array}{l}24\\23\\25\\23\\24\end{array}\right.$.

5 uur 15 nm. spontane nystagmus in alle standen naar rechts.

Buikliging: horizontale nystagmus, frequentie per 10 seconden $\left\{\begin{array}{l}12\\12\\11\\13\\12\end{array}\right.$.

Kop beneden: horizontale + rotatoire nystagmus, frequentie per 10 sec. $\left\{\begin{array}{l}16\\14\\16\\14\\15\end{array}\right.$.

Uitspuiten rechtergehoorgang.

Buikligging: oogen volkomen stil O.S. duidelijke deviatie naar beneden.

Kop beneden: sterke horizontale rotatoire nystagmus naar rechts, frequentie per 10 seconden $\left\{\begin{array}{l}24\\23\\22\\20\\22\end{array}\right.$.

Opnieuw in *buikligging,* oogen volkomen stil.

5 uur 30, rechtszijdige labyrinthexstirpatie in aethernarcose.

8 uur 30, geen spoor van nystagmus.

In deze proef [en de overige proeven verliepen geheel op dezelfde wijze] was dus na dubbelzijdige labyrinthexstirpatie geen nystagmus,

na eenzijdige labyrinthexstirpatie was spontane nystagmus aanwezig, deze kon *niet* in alle standen door uitspuiten van den gehoorgang van het intacte oor worden opgeheven, dus kunnen de verschijnselen van uitspuiten niet berusten op een uitschakeling van het labyrinth. De tegenwerping dat in deze 4 gevallen het uitspuiten toevallig geen voldoende effect zou hebben gehad wordt weerlegd door het feit, dat

1°. uitspuiten vóór de labyrinthexstirpatie zeer werkzaam was,

2°. uitspuiten na eenzijdige labyrinthexstirpatie in buikligging wel den spontanen nystagmus ophief en

3°. bij kop naar beneden den spontanen nystagmus niet onveranderd liet, maar belangrijk versterkte.

ad c. Wanneer men bij een dier in één zitting beide labyrinthen verwijdert, treden wel zeer heftige verschijnselen op, maar geen nystagmus. Verwijdert men echter eerst één labyrinth en wacht dan eenigen tijd, dan is de spontane nystagmus verdwenen. Wordt nu het tweede labyrinth geëxstirpeerd, dan treedt opnieuw nystagmus op en wel naar de zijde van het eerst geëxstirpeerde labyrinth. Op de vraag hoe deze nystagmus, die het eerst door BECHTEREW [1]) beschreven is, ontstaat en welke deelen van het centraalzenuwstelsel aanwezig moeten zijn, opdat deze nystagmus op kan treden zal thans niet nader worden ingegaan. Deze zaak wordt nader in ons instituut onderzocht.

De tijd, die na de eerste labyrinthexstirpatie verloopen moet, voordat na de tweede labyrinthexstirpatie een nystagmus optreden kan, is verschillend, maar wanneer men eenige dagen wacht, kan men zeker zijn dat ze optreedt.

Wordt nu onmiddellijk na de eenzijdige labyrinthexstirpatie de gehoorgang aan de intacte zijde uitgespoten, dan kan, zooals boven reeds beschreven is, in buikligging de spontane nystagmus van de eenzijdige labyrinthexstirpatie door het uitspuiten worden opgeheven. Herhaalt men nu deze bewerking op verschillende tijden na de labyrinthexstirpatie, dan ziet men, dat niet alleen in buikligging de spontane nystagmus opgeheven kan worden, maar ook, dat na eenigen tijd door het uitspuiten een nystagmus naar den anderen kant verkregen wordt, dus naar de zijde van de eerste labyrinth exstirpatie. Heeft men dit stadium bereikt, dan kan men zeker zijn, dat wanneer nu het tweede labyrinth verwijderd wordt, de bovengenoemde door BECHTEREW ontdekte spontaannystagmus optreden zal. Is nu uitspuiten identiek met uitschakelen van het labyrinth, dan moet deze laatst

---

[1]) Pflüger's Archiv Bd. 30 p. 312.

besprokene compensatie-nystagmus geheel overeenkomen met den nystagmus die verkregen wordt wanneer eenige dagen na de eenzijdige labyrinthexstirpatie de gehoorgang van het intacte oor wordt uitgespoten. Inderdaad blijkt echter deze overeenkomst niet te bestaan, wat op de volgende manier bewezen kan worden.

Bij een kat wordt het *rechter* labyrinth geexstirpeerd, er treedt nystagmus op naar *links*. Na eenige dagen verdwijnt deze nystagmus. Uitspuiten van den gehoorgang van de intacte linker zijde geeft nystagmus naar *rechts*, wanneer het dier zich in *buikligging* bevindt, maar door verandering van stand van het dier in de ruimte krijgt men verandering van de richting van den nystagmus, in *rugligging* b.v. is deze steeds naar *links*. Wordt nu op denzelfden dag het *linker* labyrinth geexstirpeerd, dan treedt de door BECHTEREW beschreven nystagmus naar *rechts* op, deze kan niet door verandering van stand van het dier van richting [en trouwens ook niet van aard of frequentie] veranderd worden.

Ook hierdoor is dus bewezen, dat door uitspuiten met koud water de functie van het labyrinth niet geheel kan worden opgeheven,

ad d. Wanneer door uitspuiten van den gehoorgang de functie van het labyrinth werd opgeheven, dan zouden na gelijktijdige uitspuiting van beide gehoorgangen geen vestibulaire reflexen meer aanwezig kunnen zijn. Voor een onderzoek hiernaar leenen zich konijnen buitengemeen goed omdat deze dieren haast geen spontane oogbewegingen maken en zeer sterke vestibulaire oogreflexen hebben. Wij hebben nu bij konijnen onderzocht, of na uitspuiten van beide ooren door verandering van den stand van het dier in de ruimte nog raddraaiing en deviatie der oogen kon worden verkregen. Uit een onderzoek van v. D. HOEVE en DE KLEYN was gebleken, dat bij normale konijnen het sterkste verschil in raddraaiing van de oogen optreedt, wanneer men het dier eerst met den kop naar beneden en dan met den kop naar boven onderzoekt.

Wij hebben nu bij 5 konijnen het volgende experiment genomen:

Eerst werd nagegaan, of bij het dier na uitspuiten van beide ooren in het geheel geen nystagmus aanwezig was. Dit was noodig, omdat bij sommige dieren blijkbaar de invloed van het uitspuiten aan beide zijden niet geheel gelijk is, zoodat dan nog een geringe nystagmus blijft, dergelijke dieren waren voor het onderzoek natuurlijk niet geschikt. Was nu dit vooronderzoek verricht, dan werd eerst zonder uitspuiten de kop van het dier gefotographeerd in 2 standen, n.l. dier vertikaal, kop naar beneden.

dier vertikaal, kop naar boven.

Om de intensiteit van de raddraaiing te kunnen beoordeelen werd

na cocainiseering van het oog een kruis op de cornea gebrand. Hierdoor wordt zooals in het onderzoek van v. d. Hoeve en de Kleyn gebleken was, de raddraaiing eenigszins geremd, zoodat deze in onze proeven iets geringer is dan men anders bij normale konijnen vindt. Waar in onze proeven echter alleen nagegaan moest worden of er bij dubbelzijdig uitspuiten al of niet raddraaiing aanwezig was, deed dat hier niets ter zake. Nadat dus de beide foto's zonder uitspuiten genomen waren, werden beide gehoorgangen van het dier tegelijkertijd uitgespoten en zoodra geen nystagmus meer aanwezig was, werden weder in 2 standen foto's van den kop genomen. Op deze fotographieën kon nu de raddraaiing, die door de verandering van stand was opgetreden, worden uitgemeten. De verschillen in raddraaiing tusschen de beide standen, *kop naar beneden* en *kop naar boven* bedroegen

proef	zonder uitspuiten	na dubbelzijdig uitspuiten
1	66,5°	57°
2	70°	65°
3	59°	61°
4	88°	98°
5	63°	78°

Uit deze tabel blijkt dus, dat na uitspuiten van beide gehoorgangen bij konijnen door verandering van stand van het dier in de ruimte nog een sterke raddraaiing verkregen wordt, waarschijnlijk zelfs even sterk, als bij normale dieren het geval is.

Wij meenen, theoretische beschouwingen, waartoe deze proeven aanleiding zouden kunnen geven, voorloopig achterwege te moeten laten. Het doel van deze mededeeling was alleen om aan te toonen dat de calorische nystagmus zeker *niet* veroorzaakt kan worden door een geheele uitschakeling van het labyrinth door het koude water.

Scheikunde. — De heer HOLLEMAN biedt een mededeeling aan van den Heer E. H. BÜCHNER: „*De kooklijn van het systeem: hexaan-nitrobenzol*".

(Mede aangeboden door den Heer ZEEMAN).

Het is mij uit een studie van het voorhanden zijnde experimenteele materiaal gebleken, dat men gemakkelijk aangeven kan, of een stelsel van twee beperkt-mengbare stoffen al of niet een maximum in de dampspanningslijn hebben zal. Er laat zich namelijk de volgende regel uitspreken: is het verschil der kookpunten der beide stoffen kleiner dan 100°, dan treedt een maximumdruk op; verschillen de kookpunten meer dan 100°, dan is er geen maximum in de p, x-lijn. Natuurlijk is deze grens van 100° niet volkomen scherp, maar de afwijkingen zijn toch opvallend gering. Ik heb slechts drie systemen kunnen vinden, die werkelijk als uitzonderingen op den regel te beschouwen zijn, aangezien men een maximum vindt, ofschoon de kookpunten 110°—120° uit elkaar loopen.[1])

Dit gaf mij in dezen regel genoeg vertrouwen, om met haar hulp het gedrag van nog niet onderzochte systemen te voorspellen, en bijv. voor het stelsel n-hexaan-nitrobenzol (kookpunten resp. 69° en 210°) een van den hexaankant af steeds dalende p, x-lijn te verwachten. Dit is nu van bijzonder belang, omdat men uit een onderzoek van KOHNSTAMM en TIMMERMANS[2]) in verband met een regel van VAN DER WAALS tot een maximum in de p, x-kromme moest besluiten.

Deze onderzoekers brengen n.l. de systemen, die uit nitrobenzol en een koolwaterstof opgebouwd zijn, tot de groep: „splitsing der plooi", terwijl VAN DER WAALS aangetoond heeft, dat een plooisplitsing slechts mogelijk is, wanneer in het stelsel een minimale kritische temperatuur (hetgeen gelijkwaardig is met een maximum in de dampspanningskromme) voorkomt. Wel is waar, drukten KOHNSTAMM en TIMMERMANS zich met zekere reserve uit. Waar zij voor het stelsel dekaan-nitrobenzol de minimale temperatuur in de plooipuntskromme experimenteel waarnemen konden, was hun dit bij hexaan-nitrobenzol onmogelijk, omdat het optreden van vast nitrobenzol het verder onderzoek der plooipuntslijn belette. Zij constateerden slechts, dat de

[1]) Zie BAKHUIS ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte, zweites Heft, II (ter perse)
[2]) Deze Verslagen **21**, 783, 1912.

waarde van $\frac{dt}{dp}$ negatief is, doch in absoluut bedrag steeds kleiner wordt, n.l. van —0°,0164 tot —0°,0031 afneemt. In analogie met dekaan-nitrobenzol en met petroleum-nitrobenzol[1]) besloten zij dan ook

Kooklijn hexaan-nitrobenzol bij 76 c.M. druk.

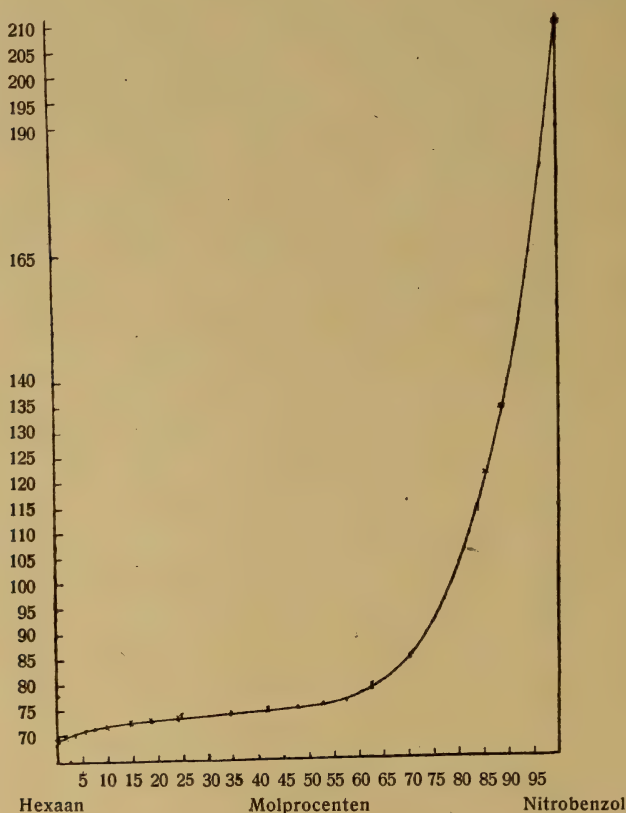
Samenstelling in molecuulprocenten nitrobenzol.	Kookpunt.
0	69°.0
1.6	69.7
3.5	70.0
5.7	70.7
7.5	71.3
10.0	71.7
14.6	72.3
18.5	72.8
24.0	73.3
24.8	73.55
34.4	74.1
41.7	74.9
47.6	75.3
52.7	75.7
53.0	75.9
57.6	76.3
62.5	79.3
70.2	85.1
83.5	114
85.4	121.5
88.5	134.5
100	210

1) Ook in dit systeem komt men in conflict met mijn regel; maar men mag niet vergeten. dat petroleum op zichzelf al een mengsel is, en men hier derhalve geen binair systeem heeft.

voor hexaan-nitrobenzol tot het type: splitsing der plooi. Het zal echter duidelijk zijn, dat men, nu dit volgens VAN DER WAALS noodzakelijk met een maximumdruk gepaard gaat, hier in strijd komt met den boven door mij geformuleerden regel, die juist geen maximum eischt. Een der drie beweringen moet dus onjuist zijn; ik achtte het daarom van belang de vraag, of er een maximum is of niet, experimenteel te beantwoorden.

In plaats van de lijn der dampspanningen kan men evengoed die der kookpunten bepalen, hetgeen gemakkelijker is. De vraag wordt dan: is er al of niet een minimum in de kooklijn? De bepalingen geschiedden in het een vorigen keer beschreven toestel van Prof. SMITS[1]); de gebruikte stoffen waren zorgvuldig gedroogd en gefractioneerd. De resultaten der metingen vindt men in ommestaande tabel bijeen; ze zijn bovendien in de figuur weergegeven.

Gelijk uit de figuur het duidelijkst blijkt, is er geen sprake van



een minimum; de lijn vertoont daarentegen een gedaante, als men bij systemen met beperkte mengbaarheid boven de kritische mengtem-

[1]) Deze verslagen April 1917, p. 1370.

peratuur [1]) vaak aantreft. Een slechts kort durende betrekkelijk snelle stijging wordt gevolgd door een zeer langzaam oploopen van de kookpunten, over een uitgebreid concentratietraject [2]); een buigpunt treedt op en ten slotte gaat de lijn zeer steil omhoog, naar het kookpunt van zuiver nitrobenzol.

Dit is geheel in overeenstemming met mijn verwachting en de vraag rijst nu, hoe hiermee de bepalingen van KOHNSTAMM en TIMMERMANS te rijmen zijn. Het waarschijnlijkst komt mij voor, dat het systeem tot het type „terugtrekking" behoort, gelijk de genoemden vroeger ook zelf meenden. Men heeft dan alleen deze bijzonderheid op te merken, dat de plooipuntskromme niet van het kritisch eindpunt af regelmatig stijgt, doch eerst langzaam, dan sneller oploopt. Daar is trouwens geen bezwaar tegen; wel vond men bij het eenige volledig onderzochte stelsel: methylaethylketon-water een gelijkmatige stijging, maar voor de overige systemen zijn de bekende cijfers zoo schaarsch, dat men over den loop der lijnen niets positiefs zeggen kan. Een gedaante, als ik bij ons systeem waarschijnlijk acht, zou zelfs wel de meest voorkomende kunnen zijn.

Een andere conclusie uit dit onderzoek is deze, dat systemen, waarvan leden eener homologe reeks een der componenten zijn, niet alle hetzelfde type van ontmengingsverschijnselen behoeven te geven. Gaat men van dekaan op hexaan over, dan behoudt men wel de beperkte mengbaarheid, die vooral met de chemische natuur der componenten samenhangt, maar het type der dampspannings- (resp. kook-)lijnen blijft niet hetzelfde; het toenemend verschil in vluchtigheid der beide stoffen is hiervoor van overheerschende beteekenis.

Dat in systemen met de lagere leden der reeks, pentaan en butaan, a fortiori geen maximumdruk optreedt [3]), behoeft geen betoog; ook zij zullen tot het type der terugtrekking behooren. Dit is te meer merkwaardig, omdat hierdoor het type: splitsing met negatieve waarde van $\frac{dt}{dp}$, dat om theoretische redenen reeds als zeldzaam beschouwd werd, zijn weinige vertegenwoordigers nog voor het meerendeel verliest [4]). KOHNSTAMM's vroegere meening, dat dit type wel niet — of ten minste hoogst zelden — voorkomen zou, schijnt derhalve niettegenstaande zijn latere experimenten, die hem tot een wijziging zijner uitspraak brachten, juist te zijn.

Anorg. Chem. Laboratorium Universiteit van Amsterdam.

1) In ons systeem 19,2°; TIMMERMANS, Zeitschr. phys. Chem. **58**, 186, 1908.

2) Ongeveer datgene, waarover ontmenging plaats heeft.

3) Zooals trouwens voor het isopentaan door KONOWALOW gevonden is.

4) Zie bijv. NIEUWKAMP's overzicht, dissertatie Amsterdam 1915.

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt eene mededeeling aan mede namens den Heer J. DROSTE: *„De beweging van een stelsel lichamen onder den invloed van hunne onderlinge aantrekking, behandeld volgens de theorie van* EINSTEIN." I.

(Aangeboden in de vergadering van 27 Januari 1917).

§ 1. De tweede van ons heeft voor eenigen tijd doen zien[1]) hoe het gravitatieveld van lichamen met gegeven beweging, nauwkeurig tot in grootheden van de tweede orde, met behulp der door EINSTEIN opgestelde veldvergelijkingen bepaald kan worden. Daarmede werd de mogelijkheid gegeven, de beweging van een „stoffelijk punt" in dat veld te onderzoeken, n.l. van een lichaam, zoo klein, dat van het veld dat het zelf teweegbrengt, kan worden afgezien.

Wij zullen ons thans bezig houden met de beweging van een stelsel lichamen van willekeurige grootte onder elkaars wederkeerige aantrekking. Ook hierbij zullen wij tot in grootheden van de tweede orde gaan, maar om de berekeningen niet al te ingewikkeld te maken, zullen wij eenige vereenvoudigende onderstellingen invoeren. Wij nemen aan dat de afmetingen der lichamen klein zijn in vergelijking met de onderlinge afstanden, en dat dus de „vloedwerkingen" niet in aanmerking komen. Verder dat de beweging van elk lichaam geacht kan worden, een translatie te zijn, en eindelijk dat de lichamen uit onsamendrukbare vloeistof bestaan. Deze laatste onderstelling voeren wij in ten einde tot geheel bepaalde uitkomsten te geraken. Men mag echter verwachten, hoewel het zonder nader onderzoek niet zeker is, dat de eindvergelijkingen voor lichamen van anderen aard denzelfden vorm zullen hebben. Dank zij de genoemde vereenvoudigingen blijkt het mogelijk, de bewegingsvergelijkingen in den kanonischen vorm te brengen, met een functie van LAGRANGE, die alleen van de oogenblikkelijke onderlinge afstanden en de snelheden afhangt.

De drie ruimtecoördinaten x_1, x_2, x_3 kunnen bij de inleidende beschouwingen onbepaald worden gelaten, maar worden daarna ondersteld (§ 5), rechthoekige cartesische coördinaten te zijn.

[1]) J. DROSTE, Het zwaartekrachtsveld van een of meer lichamen volgens de theorie van EINSTEIN. Diss. Leiden, 1916. Ook: Het veld van n bewegende centra in EINSTEIN's theorie der zwaartekracht, dit Zittingsverslag, **25** (1916), p. 460. Deze verhandelingen zullen als A en B worden aangehaald.

§ 2. Wij zullen vooreerst, in aansluiting aan een paar vroegere mededeelingen [1]) en gebruik makende van het daarin op den voorgrond gestelde variatiebeginsel, de algemeene bewegingsvergelijkingen, de spannings-energiecomponenten en de veldvergelijkingen bespreken.

Wij schrijven weer ϱ voor de „dichtheid", v_a voor de componenten der snelheid ($v_4 = 1$) en wij stellen [2])

$$w_a = c\varrho\, v_a\,, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

$$u_a = \Sigma (b\; g_{ab}\, w_b\,, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

$$P = \sqrt{\Sigma (a)\, u_a\, w_a} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

Als functie van Lagrange nemen wij [3])

$$\mathrm{L} = -\sqrt{-g}\,\varphi\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right), \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

waarin φ een functie is, die van den aard der vloeistof afhangt. Is dS een in x_1, x_2, x_3, x_4-maat uitgedrukt element der vierdimensionale veldfiguur, dan is de principale functie der vloeistof

$$\int \mathrm{L}\, dS$$

en de bewegingsvergelijkingen kunnen worden afgeleid uit de voorwaarde dat, onder nader aan te geven beperkingen,

$$\delta \int \mathrm{L}\, dS + \int \Sigma (a)\, K_a\, \delta x_a\, dS = 0. \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

is. Hierin stellen de grootheden δx_a virtueele verplaatsingen van de punten der wereldlijnen voor en K_a de componenten van zekere uitwendige krachten, die voorloopig ondersteld worden op de vloeistof te werken. Bij verg. (5) is het de bedoeling dat de grootheden g_{ab} niet gevarieerd worden.

Wij zullen aannemen dat slechts van één der lichamen de beweging gevarieerd wordt. De wereldlijnen van de punten daarvan beslaan een „buisvormig" gebied, begrensd door een drie-dimensionale uitgebreidheid σ, waarin de wereldlijnen van de punten van het vloeistofoppervlak liggen. Van dat gebied beschouwen wij nu

---

[1]) H. A. Lorentz, Het beginsel van Hamilton in Einstein's theorie der zwaartekracht, dit Zittingsverslag, **23** (1915), p. 1073, in het vervolg aangehaald als C.
H. A. Lorentz, Over Einstein's theorie der zwaartekracht III, dit Zittingsverslag, **25** (1916), p. 468. Aangehaald als D.

[2]) De notaties onderscheiden zich van die van C in zooverre dat de snelheid van het licht in een veld zonder gravitatie niet meer $= 1$ is gesteld, maar door c is voorgesteld.

[3]) In tegenstelling met D, § 43 is hier het negatieve teeken ingevoerd; dientengevolge wordt de functie φ zelf positief.

het deel S tusschen twee doorsneden Σ en Σ', welke doorsneden beantwoorden aan bepaalde waarden van den tijd x_4. Om de gedachten te bepalen nemen wij aan dat δx_4 alleen van x_4 maar niet van x_1, x_2, x_3 afhangt, terwijl $\delta x_1, \delta x_2, \delta x_3$ doorloopende functiën van x_1, x_2, x_3, x_4 zijn. Aan Σ en Σ' zullen alle variaties verdwijnen, maar niet aan het oppervlak σ; hier kunnen zij zelfs tot een verplaatsing van dit laatste naar binnen of naar buiten aanleiding geven.

§ 3. Wij verstaan nu onder δL de variatie van L in een vast punt der veldfiguur en vatten den eersten term in (5) zoo op, dat voor en na de variatie $\int LdS$ moet genomen worden over het gebied tusschen Σ en Σ', dat telkens door de wereldlijnen wordt ingenomen. Gaan wij dan te werk alsof x_1, x_2, x_3, x_4 rechthoekige coordinaten zijn, en verstaan wij onder $q_1, \ldots q_4$ de richtingsconstanten van de aan σ naar buiten getrokken normaal, dan is

$$\delta\int \mathrm{L}\, dS = \int \delta \mathrm{L}\, dS + \int \mathrm{L}\, \Sigma (a)\, q_a\, \delta x_a\, d\sigma \quad . \; . \; . \quad (6)$$

Wij hebben nu (verg. C, § 5), als wij

$$\chi_{ab} = w_b\, \delta x_a - w_a\, \delta x_b$$

stellen,

$$\delta w_a = \Sigma (b) \frac{\partial \chi_{ab}}{\partial x_b} \quad , \quad \delta P = \Sigma (ab) \frac{u_a}{P} \frac{\partial \chi_{ab}}{\partial x_b},$$

$$\delta \mathrm{L} = -\varphi'\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right) \delta P = -\Sigma (ab) \frac{u_a}{P} \varphi' \left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right) \frac{\partial \chi_{ab}}{\partial x_b},$$

of wel

$$\delta \mathrm{L} = -\Sigma (ab) \frac{\partial}{\partial x_b}\left[\frac{u_a}{P}\varphi'\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right)(w_b\, \delta x_a - w_a\, \delta x_b)\right] +$$

$$+ \Sigma (ab) (w_b\, \delta x_a - w_a\, \delta x_b) \frac{\partial}{\partial x_b}\left[\frac{u_a}{P}\varphi'\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right)\right]. \quad . \; . \quad (7)$$

De eerste term hiervan geeft bij substitutie in (6) een integraal over het oppervlak σ. Verwisselen wij verder in de termen met $w_a\, \delta x_b$ de indices a en b, en nemen wij in aanmerking dat aan het oppervlak $\Sigma (b)\, q_b\, w_b = 0$ is [1]), terwijl blijkens (3) $\Sigma (b)\, u_b\, w_b$ door P^2 kan worden vervangen, dan vinden wij ten slotte uit (5)

---

[1]) Uit de omstandigheid dat de wereldlijnen der punten van het oppervlak in de uitgebreidheid σ liggen, volgt $\Sigma (b)\, q_b\, v_b = 0$, en dus wegens (1) $\Sigma (b)\, q_b\, w_b = 0$.

$$\int \Big\{ P\varphi'\Big(\frac{P}{\sqrt{-g}}\Big) - \sqrt{-g}\,\varphi\Big(\frac{P}{\sqrt{-g}}\Big)\Big\} \Sigma(a)\, q_a\, \delta x_a\, d\sigma +$$
$$+\int \Sigma(ab) \Big\{ \frac{\partial}{\partial x_b}\Big[\frac{u_a}{P}\varphi'\Big(\frac{P}{\sqrt{-g}}\Big)\Big] - \frac{\partial}{\partial x_a}\Big[\frac{u_b}{P}\varphi'\Big(\frac{P}{\sqrt{-g}}\Big)\Big]\Big\} w_b\, \delta x_a\, dS +$$
$$+\int \Sigma(a)\, K_a\, \delta x_a\, dS = 0.$$

Hieruit vindt men voor het oppervlak der vloeistof de voorwaarde [1])

$$\sqrt{-g}\,\varphi\Big(\frac{P}{\sqrt{-g}}\Big) - P\varphi'\Big(\frac{P}{\sqrt{-g}}\Big) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

en voor het inwendige

$$\Sigma(b) \Big\{ \frac{\partial}{\partial x_b}\Big[\frac{u_a}{P}\varphi'\Big(\frac{P}{\sqrt{-g}}\Big)\Big] - \frac{\partial}{\partial x_a}\Big[\frac{u_b}{P}\varphi'\Big(\frac{P}{\sqrt{-g}}\Big)\Big]\Big\} w_b + K_a = 0 \ . \ (9)$$

§ 4. Wegens deze laatste betrekking kan men uit (7) afleiden

$$\delta L + \Sigma(a)\, K_a\, \delta x_a = -\Sigma(ab) \frac{\partial}{\partial x_b}\Big[\frac{u_a}{P}\varphi'\Big(\frac{P}{\sqrt{-g}}\Big)(w_b\,\delta x_a - w_a\,\delta x_b)\Big]$$

en hieruit vindt men de impuls-energievergelijkingen, door (verg. C, § 6) te onderstellen dat slechts één der coördinaten, stel x_c, een virtueele verandering ondergaat, en dat deze verandering δx_c onafhankelijk van de coördinaten is. De uitkomst is

$$K_c + \Big(\frac{\partial L}{\partial x_c}\Big)_w = -\Sigma(a)\frac{\partial \mathfrak{T}_c^a}{\partial x_a}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

als

$$\mathfrak{T}_c^a = \delta_c^a \Big[\sqrt{-g}\,\varphi\Big(\frac{P}{\sqrt{-g}}\Big) - P\varphi'\Big(\frac{P}{\sqrt{-g}}\Big)\Big] + \frac{u_c\, w_a}{P}\varphi'\Big(\frac{P}{\sqrt{-g}}\Big) (11)$$

is [2]) De index w wijst aan dat L als een functie der grootheden w_a en g_{ab} moet worden uitgedrukt, en bij het differentieeren naar x_c alleen met de veranderlijkheid der g_{ab}'s rekening moet worden gehouden.

Uit (10) blijkt dat de grootheden $\mathfrak{T}_c^a$ de spannings-energiecomponenten der vloeistof zijn. [3]) Zijn er, zooals wij verder onderstellen, geen uitwendige krachten, dan gaat de vergelijking over in

---

[1]) Deze betrekking geldt in elk coördinatenstelsel; de afleiding is in werkelijkheid onafhankelijk van de keus daarvan. Trouwens, daar $\frac{P}{\sqrt{-g}}$ scalair is, geldt de voorwaarde in elk coördinatenstelsel, zoodra dat in één stelsel het geval is.

[2]) De factor δ_c^a heeft de waarde 1 voor $a = c$ en de waarde 0 voor $a \neq c$.

[3]) Tot toelichting kan de volgende beschouwing dienen, waarbij rechthoekige coördinaten ondersteld worden. De grootheden $\mathfrak{T}_4^1$, $\mathfrak{T}_4^2$ en $\mathfrak{T}_4^3$ stellen de componenten van den energiestroom voor en men kan voor den energiestroom per vlakte-eenheid door een stilstaand vlakte-element waarvan de normaal de richtings-

$$\left(\frac{\partial L}{\partial x_c}\right)_w = -\Sigma(a)\frac{\partial \mathfrak{T}_c^a}{\partial x_a} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

§ 5. Wij zullen van deze vergelijking gebruik maken om te vinden wat wij de bewegingsvergelijkingen van het lichaam in zijn geheel kunnen noemen. Te dien einde verstaan wij onder c een der waarden 1, 2, 3 en leiden uit (12) af (t in plaats van x_4 schrijvende)

$$-\frac{\partial \mathfrak{T}_c^4}{\partial t} = \Sigma(a=1,2,3)\frac{\partial \mathfrak{T}_c^a}{\partial x_a} + \left(\frac{\partial L}{\partial x_c}\right)_w \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Zij $d\tau$ een volume-element der vloeistof, $d\omega$ een oppervlakte-element, en laat q_1, q_2, q_3 de richtingsconstanten der naar buiten getrokken normaal zijn. De drie uitdrukkingen

$$-\int \mathfrak{T}_c^4 \, d\tau \; (c = 1, 2, 3)$$

stellen de componenten der hoeveelheid van beweging van het lichaam voor en wij willen de verandering daarvan van oogenblik tot oogenblik volgen. Wij bedenken daarbij dat, als het lichaam zich beweegt, die verandering niet alleen voortvloeit uit de door $\frac{\partial \mathfrak{T}_c^4}{\partial t}$ bepaalde verandering, telkens in een vast punt der ruimte, maar ook hieruit dat het grensvlak zich verplaatst. Men vindt gemakkelijk

$$-\frac{d}{dt}\int \mathfrak{T}_c^4 \, d\tau = -\int \frac{\partial \mathfrak{T}_c^4}{\partial t} d\tau - \int \mathfrak{T}_c^4 \, \Sigma(a=1,2,3)\, q_a v_a \, d\omega$$

en dus, als men (13) gebruikt en de integraties zooveel mogelijk uitvoert,

$$-\frac{d}{dt}\int \mathfrak{T}_c^4 \, d\tau = \int \left(\frac{\partial L}{\partial x_c}\right)_w d\tau + \int \Sigma(a=1,2,3)\,(\mathfrak{T}_c^a - v_a \mathfrak{T}_c^4)\, q_a \, d\omega.$$

Uit (8) en (11) volgt dat de laatste integraal nul is (verg. de vorige noot) en wij hebben dus

$$-\frac{d}{dt}\int \mathfrak{T}_c^4 \, d\tau = \int \left(\frac{\partial L}{\partial x_c}\right)_w d\tau \, , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

---

constanten q_1, q_2, q_3 heeft, schrijven $q_1 \mathfrak{T}_4^1 + q_2 \mathfrak{T}_4^2 + q_3 \mathfrak{T}_4^3$. Ligt het vlakte-element op zeker oogenblik in het oppervlak der vloeistof, dan moet deze grootheid gelijk zijn aan de energie der hoeveelheid vloeistof die bij de beweging met de snelheid v_1, v_2, v_3 per tijdseenheid door het vlakte-element heen gaat. Dus

$$q_1 \mathfrak{T}_4^1 + q_2 \mathfrak{T}_4^2 + q_3 \mathfrak{T}_4^3 = (q_1 v_1 + q_2 v_2 + q_3 v_3)\, \mathfrak{T}_4^4.$$

Aan deze vergelijking is werkelijk voldaan als aan het oppervlak de voorwaarde (8) vervuld is. Blijkens (11) heeft men dan

$$\mathfrak{T}_4^1 : \mathfrak{T}_4^2 : \mathfrak{T}_4^3 : \mathfrak{T}_4^4 = w_1 : w_2 : w_3 : w_4 = v_1 : v_2 : v_3 : 1.$$

Iets dergelijks als hier van de energie gezegd is, geldt van elke component der hoeveelheid van beweging.

een vergelijking die ons leert hoe door den invloed van het gravitatieveld de hoeveelheid van beweging van het lichaam verandert.

§ 6. Wij kunnen nu de bijzondere voorwaarde vinden, waaraan een „onsamendrukbare" vloeistof voldoet. Beschouwen wij daartoe eerst het geval van een stilstaande massa. Voor deze hebben blijkens (11) de normale spanningscomponenten $\mathfrak{T}_1^1, \mathfrak{T}_2^2, \mathfrak{T}_3^3$ een zelfde waarde, en wel is, als wij die door $-p$ voorstellen,

$$p = -\sqrt{-g}\,\varphi\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right) + P\varphi'\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Daar thans

$$P = c\varrho\sqrt{g_{44}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

is, hebben wij hiermede het verband tusschen de dichtheid ϱ en den „druk" p gevonden. Is deze laatste nul, dan zal de dichtheid een waarde aannemen, die men vindt uit

$$\frac{P}{\sqrt{-g}} = \mu\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

als men de grootheid μ bepaalt door de vergelijking

$$\varphi(\mu) - \mu\,\varphi'(\mu) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Ondergaat dan verder de dichtheid eene kleine toeneming, dan moet, zoo de vloeistof onsamendrukbaar zal kunnen heeten, de druk in hooge mate stijgen. Nu is volgens (15) en (16)

$$\frac{\partial p}{\partial \varrho} = c\sqrt{g_{44}}\,\frac{P}{\sqrt{-g}}\,\varphi''\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right) = c\sqrt{g_{44}}\,\mu\,\varphi''(\mu)$$

en het gezochte kenmerk is dus, dat voor de door (18) bepaalde waarde van μ het tweede differentiaalquotient $\varphi''(\mu)$ een groote positieve waarde heeft.

§ 7. Bepalen wij nu, ook als de vloeistof zich beweegt, p door (15), dan kunnen wij voor de spannings-energiecomponenten (11) schrijven

$$\mathfrak{T}_c^a = -\delta_c^a\,p + \frac{u_c w_a}{P^2}\left[p + \sqrt{-g}\,\varphi\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right)\right].$$

Door de voorwaarde dat zij slechts eindige waarden kunnen hebben is ook nu wegens de hooge waarde van $\varphi''(\mu)$ elke noemenswaardige afwijking van de betrekking (17) uitgesloten. Wij mogen ook in den laatsten term van $\mathfrak{T}_c^a$ voor $\dfrac{P}{\sqrt{-g}}$ de waarde μ nemen, en wel omdat $\varphi(\mu)$ en, blijkens (18) ook $\varphi'(\mu)$ eindig geacht kunnen worden, en dus de functie φ volstrekt niet, zooals φ', voor kleine veranderingen van het argument bijzonder gevoelig is.

Stellen wij ter bekorting

$$\varphi(\mu) = s\,, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (19)$$

dan is dus

$$\mathfrak{T}_c{}^a = -\,\delta_c{}^a p + \frac{u_c w_a}{P^2}(p + \sqrt{-g}\,.\,s) \quad \ldots \quad (20)$$

Men moet hierbij niet uit het oog verliezen dat, in verband met de zeer kleine afwijkingen die $\frac{P}{\sqrt{-g}}$ van de waarde μ kan vertoonen, de grootheid p zeer goed aanmerkelijke waarden kan aannemen.

Ook moet er op gewezen worden dat, al is de vloeistof onsamendrukbaar in dien zin dat de dichtheid door verhooging van druk niet merkbaar kan veranderen, toch de dichtheid ϱ van de snelheid en de gravitatiepotentialen g_{ab} afhangt. Deze afhankelijkheid wordt bepaald door (17), waarvoor men ook kan schrijven

$$c\,\varrho\sqrt{\Sigma\,(ab)\,g_{ab}\,v_a\,v_b} = \sqrt{-g}\,.\,\mu \quad \ldots \ldots \quad (21)$$

en waarin voor een gegeven vloeistof μ een bepaalde grootte heeft.

Heeft men, bij het gebruik van rechthoekige coördinaten, met de waarden

$$g_{11} = g_{22} = g_{33} = -1\;,\; g_{44} = c^2\;,\; g_{ab} = 0 \text{ voor } a \neq b \quad . \quad (22)$$

te doen, dan wordt

$$\varrho = \frac{\mu}{\sqrt{c^2 - v^2}}\,, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (23)$$

In de hierdoor aangewezen toeneming der dichtheid bij vergrooting der snelheid herkent men den invloed van de contractie in de bewegingsrichting.

Wij zouden uit de grondvergelijkingen der theorie kunnen afleiden, dat bij de in § 1 genoemde onderstellingen de te beschouwen vloeistofmassa's alleen door deze contractie van den bolvorm afwijken. Ter bekorting zullen wij dit echter zonder bewijs aannemen. Wij stellen ons dus voor dat elke massa een afgeplatte omwentelingsellipsoïde is. Den straal van den aequator R noemende, hebben wij voor de halve as loodrecht daarop, die de richting der snelheid v heeft, $R\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$. Wij merken hierbij op dat voor een bepaald lichaam, R *niet* constant is. De grootte ervan verandert onder den invloed der gravitatiewerkingen en zal later bepaald worden uit de overweging dat voor elk lichaam de door $\int \varrho d\tau$ bepaalde hoeveelheid vloeistof een gegeven onveranderlijke grootte heeft.

Met het oog op latere berekeningen zullen wij hier ook een uitdrukking voor het in (12) en (14) voorkomende differentiaalquotient $\left(\frac{\partial L}{\partial x_c}\right)_w$ doen kennen. Uit

$$P^2 = \Sigma\,(ab)\,g_{ab}\,w_a\,w_b$$

volgt

$$\left(\frac{\partial (P^2)}{\partial x_c}\right)_w = \Sigma\,(ab)\,\frac{\partial g_{ab}}{\partial x_c}\,w_a\,w_b$$

en uit (4)

$$\left(\frac{\partial L}{\partial x_c}\right)_w = \frac{p}{\sqrt{-g}}\,\frac{\partial \sqrt{-g}}{\partial x_c} - \left(\frac{s}{2\mu^2\sqrt{-g}} - \frac{p}{2\mu^2 g}\right)\varrho^2\,c^2\,\Sigma\,(ab)\,\frac{\partial g_{ab}}{\partial x_c}\,v_a\,v_b \quad (24)$$

Bij de afleiding hiervan is $\varphi'\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right)$ door de uit (15) volgende waarde, $\varphi\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right)$ door s en op grond van (17) P^2 door $-\mu^2 g$ vervangen.

§ 8. Wij kunnen thans tot de bepaling van het gravitatieveld met behulp van de veldvergelijkingen overgaan.

Door toepassing van de betrekking

$$T_{ij} = \frac{1}{\sqrt{-g}}\,\Sigma\,(a)\,g_{ia}\,\mathfrak{T}_j$$

vindt men uit (20)

$$T_{ij} = -g_{ij}\,\frac{p}{\sqrt{-g}} + (p + \sqrt{-g}\,.\,s)\,\frac{u_i\,u_j}{\mu^2\sqrt{(-g)^3}}$$

en vervolgens, als men ook van de uit (2) volgende formule

$$\Sigma\,(j)\,g^{ij}\,u_j = w_i$$

en van (3) gebruik maakt,

$$T = \Sigma\,(ij)\,g^{ij}\,T_{ij} = -3\,\frac{p}{\sqrt{-g}} + s\,,$$

waaruit eindelijk volgt

$$T_{ij} - \tfrac{1}{2}\,g_{ij}\,T = -\left(\tfrac{1}{2}\,g_{ij} + \frac{u_i\,u_j}{\mu^2 g}\right)s + \left(\tfrac{1}{2}\,g_{ij} - \frac{u_i\,u_j}{\mu^2 g}\right)\frac{p}{\sqrt{-g}} \quad . \; (25)$$

Hiermede is het tweede lid der veldvergelijkingen, die men kan schrijven in den vorm

$$2G_{ij} = -2\varkappa\,(T_{ij} - \tfrac{1}{2}\,g_{ij}\,T) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (26)$$

bekend.

Ter vereenvoudiging zullen wij aannemen 1°. dat de termen met $\varkappa$ en die met v zeer klein zijn in vergelijking met die, welke noch

$\varkappa$ noch v bevatten en 2°. dat de termen met v^2 en die met $\varkappa$ van dezelfde orde van grootte, wij zullen zeggen van de *eerste* orde zijn. In deze onderstellingen[1]), waaraan b.v. in het geval van het zonnestelsel voldaan wordt, kunnen de veldvergelijkingen door achtereenvolgende benaderingen worden opgelost; de waarden van g_{ab} worden verkregen door aan de waarden (22) die bij afwezigheid van een gravitatieveld zouden gelden, termen van opklimmende orde toe te voegen.

De ontwikkeling van het eerste lid $2\,G_{ij}$ kunnen wij aan A, pp. 50—57, of B, pp. 460—464 ontleenen en wij merken nog op dat wegens onze onderstellingen een factor v_1, v_2 of v_3 en eveneens een differentiatie naar den tijd de orde van een term met $^1/_2$ verhoogt. Verder dat s een eindige waarde heeft, maar dat p van de eerste orde is. Immers, deze grootheid is 0 aan het oppervlak van een vloeistofmassa en kan in het binnenste alleen onder den invloed der gravitatie zelf een andere waarde aannemen.

§ 9. Beperkt men zich tot grootheden van de eerste orde, dan kan aan de vergelijkingen voldaan worden door[2])

$$\left.\begin{array}{l} g_{11}=g_{22}=g_{33}=-1+\chi, \qquad g_{44}=c^2(1+\chi) \\ g_{ab}=0 \quad \text{voor} \quad a \neq b, \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (27)$$

als χ bepaald wordt door de vergelijking

$$\Delta\chi=0$$

buiten de vloeistofmassa's en

$$\Delta\chi=\varkappa\, s, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

in het binnenste van elk daarvan.

Deze formules beantwoorden aan de theorie van Newton en wij kunnen gevoegelijk χ den Newtoniaanschen potentiaal noemen. Wanneer wij in het bijzonder een der lichamen beschouwen, kunnen wij χ splitsen in den eigen potentiaal χ_e daarvan, en de bijdrage χ' van al de andere massa's,

$$\chi=\chi_e+\chi'.$$

Soms zullen wij ook schrijven

---

[1]) De bedoeling is dat de voorkomende snelheden v zeer klein in vergelijking met de lichtsnelheid zullen zijn. De onderstelling omtrent $\varkappa$ komt hierop neer dat hetzelfde zal gelden van zekere fictieve snelheden v', nl. van die met welke een stoffelijk punt in of buiten een der vloeistofmassa's, als alle andere verwijderd waren, een cirkel om het middelpunt zou kunnen beschrijven. De tweede onderstelling wil zeggen dat de werkelijk voorkomende snelheden v van dezelfde orde van grootte zijn als de snelheden v'.

[2]) Verg. A form. (75) of B, form. (5). Daar wij de lichtsnelheid c hebben ingevoerd, zouden wij moeten stellen $\beta_{44}=c^2\beta$. De grootheid χ is nu wat in A en B $\varkappa\beta$ genoemd werd.

$$\chi = \Sigma \psi, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (29)$$

waarbij de bedoeling is dat elk lichaam een term voor de som oplevert.

Bij de bepaling van den potentiaal χ stellen wij ons voor dat de lichamen *bollen* met de stralen R zijn. Daaruit volgt dat binnen een vloeistofmassa

$$\chi_e = -\tfrac{1}{2} \varkappa s (R^2 - \tfrac{1}{3} r^2). \quad \ldots \ldots \quad (30)$$

is, als r den afstand tot het middelpunt voorstelt.

§ 10. Wij moeten nu in twee opzichten de benadering verder drijven. Wij moeten n.l. g_{14}, g_{24}, g_{34}, welke grootheden van de orde $1\frac{1}{2}$ blijken te zijn, nauwkeurig tot in die orde berekenen en in g_{44} de termen van de tweede orde in aanmerking nemen. Om het eerste te doen nemen wij in (26) $j = 4$, $i \neq 4$. Wij behoeven dan in het door (25) bepaalde tweede lid slechts den term

$$2\varkappa \frac{u_i u_4}{\mu^2 g} s$$

te behouden, waarvoor men mag schrijven

$$2\varkappa v_i s,$$

daar men (verg. (2), (1), (23) en (22)) kan stellen

$$u_i = -c \varrho v_i \quad , \quad u_4 = c^3 \varrho \quad , \quad \varrho = \frac{\mu}{c} \quad , \quad g = -c^2.$$

Wij hebben dus de differentiaalvergelijkingen [1])

$$\Sigma (l = 1, 2, 3) \left(\frac{\partial^2 g_{4l}}{\partial x_l \, \partial x_i} - \frac{\partial^2 g_{i4}}{\partial x_l^2} \right) - 2 \frac{\partial^2 \chi}{\partial x_4 \, \partial x_i} = 2\varkappa v_i s, \quad . \quad (31)$$

waaraan [2]) wegens (28) en (29) voldaan wordt door

$$g_{i4} = -2 \Sigma v_i \psi, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (32)$$

als v_i een component der snelheid is van het lichaam waarbij ψ behoort. Tusschen de grootheden g_{i4} en χ bestaat de betrekking

$$\Sigma (i = 1, 2, 3) \frac{\partial g_{i4}}{\partial x_i} = 2 \frac{\partial \chi}{\partial x_4} \quad \ldots \ldots \quad (33)$$

§ 11. Om vervolgens g_{44} nauwkeurig tot in de tweede orde te berekenen moeten wij het tweede lid der vergelijking

$$2 G_{44} = 2\varkappa \left(\tfrac{1}{2} g_{44} + \frac{u_4^2}{\mu^2 g} \right) s - 2\varkappa \left(\tfrac{1}{2} g_{44} - \frac{u_4^2}{\mu^2 g} \right) \frac{p}{\sqrt{-g}} \quad . \quad (34)$$

---

[1]) In de uitdrukking die men in A, p. 57 en B, p. 464 vindt, hebben wij $\varkappa^{3/2} \sigma_{4l}$, $\varkappa^{3/2} \sigma_{i4}$ en $\varkappa \beta$ resp. door g_{4l}, g_{i4} en χ vervangen.

[2]) Verg. A, p. 61, of B, p. 465.

nauwkeurig tot in die orde kennen. Nu is, tot in termen van de eerste orde, ten gevolge van (27),

$$g = -c^2(1-2\chi)$$

en volgens (21)

$$\varrho = \frac{\mu}{c}\left(1 - \tfrac{3}{2}\chi + \tfrac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (35)$$

Verder kan men u_4 door $g_{44}\, w_4 = c^3\varrho\,(1+\chi)$ vervangen. Men heeft dus, daar p van de eerste orde is,

$$2G_{44} = -\varkappa\, c^2 s\left(1 + 2\frac{v^2}{c^2} + \chi\right) - 3\varkappa\, cp. \quad . \; . \; . \; . \; (36)$$

Om nu voor het inwendige van een der lichamen p tot in de eerste orde te berekenen kunnen wij, daar wij van de vloedwerkingen afzien, en dus de naburige lichamen geen spanningen in de beschouwde massa teweegbrengen, ons voorstellen dat deze alleen aanwezig is en, in rust verkeerende, den vorm van een bol met den straal R heeft. Met het oog op den gewenschten graad van benadering kunnen wij, daar de differentiaalquotienten der grootheden g_{ab} van de eerste orde zijn, in (24) de termen met p weglaten en in de andere

$$\sqrt{-g} = c \quad , \quad \varrho = \frac{\mu}{c} \quad , \quad \frac{\partial g_{44}}{\partial x_c} = c^2\frac{\partial \chi_e}{\partial x_c}$$

stellen. Uit de evenwichtsvoorwaarde (12) volgt dus

$$\frac{\partial p}{\partial x_c} = -\tfrac{1}{2}\, c\, s\, \frac{\partial \chi_e}{\partial x_c} \quad , \quad c = 1, 2, 3$$

$$p = -\tfrac{1}{2}\, c\, s\, \chi_e + C,$$

of, wegens (30), als wij de integratieconstante zoo bepalen dat aan het oppervlak van den bol $p = 0$ is,

$$p = \tfrac{1}{12}\varkappa\, c\, s^2 (R^2 - r^2) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (37)$$

§ 12. Stellen wij het deel van g_{44} dat van de tweede orde is, voor door $\varkappa^2\gamma_{44}$, zoodat de volledige waarde is

$$g_{44} = c^2(1+\chi) + \varkappa^2\gamma_{44}\,, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (38)$$

dan kan men volgens A, pp. 52 en 57, of B, pp. 462 en 464 voor het eerste lid van (36) schrijven [1])

$$-c^2\Delta\chi - \varkappa^2\Delta\gamma_{44} - 3\frac{\partial^2\chi}{\partial x_4^{\,2}} + 2\,\Sigma\,(l = 1, 2, 3)\frac{\partial^2 g_{4l}}{\partial x_4\partial x_l} -$$

$$- c^2\,\Sigma\,(l = 1, 2, 3)\frac{\partial}{\partial x_l}\left(\chi\frac{\partial\chi}{\partial x_l}\right) + 2\,c^2\,\Sigma\,(l = 1, 2, 3)\left(\frac{\partial\chi}{\partial x_l}\right)^2.$$

[1]) Wij hebben hier $\varkappa\beta_{44}$ vervangen door $c^2\chi$, $\varkappa\beta$ door χ en $\varkappa^{3/2}\sigma_{4l}$ door g_{4l}, terwijl in de laatste twee termen de factor c^2 moet geschreven worden, omdat wij de lichtsnelheid niet meer $= 1$ stellen.

Den vierden term kunnen wij blijkens (33) door $4\,\dfrac{\partial^2\chi}{\partial x_4{}^2}$ vervangen. Substitueeren wij vervolgens in (36) de waarde (37) en laten wij de termen van de eerste orde, die elkaar wegens (28) opheffen weg, dan komt er

$$-\varkappa^2\Delta\gamma_{44}+\frac{\partial^2\chi}{\partial x_4{}^2}-c^2\Sigma\,(l=1,2,3)\frac{\partial}{\partial x_l}\left(\chi\frac{\partial\chi}{\partial x_l}\right)+2c^2\Sigma\,(l=1,2,3)\left(\frac{\partial\chi}{\partial x_l}\right)^2=$$
$$=-\varkappa\,c^2\,s\left(2\frac{v^2}{c^2}+\chi\right)-\tfrac{1}{4}\varkappa^2\,c^2\,s^2\,(R^2-r^2)\,.$$

Door hier de waarden

$$\Sigma\left(\frac{\partial\chi}{\partial x_l}\right)^2=\Sigma\,\frac{\partial}{\partial x_l}\left(\chi\frac{\partial\chi}{\partial x_l}\right)-\chi\Delta\chi=\Sigma\,\frac{\partial}{\partial x_l}\left(\chi\frac{\partial\chi}{\partial x_l}\right)-\varkappa\,s\,\chi$$

en

$$\Sigma\,\frac{\partial}{\partial x_l}\left(\chi\frac{\partial\chi}{\partial x_l}\right)=\tfrac{1}{2}\,\Delta\,(\chi^2)$$

te substitueeren, vervolgens den term met χ uit het eerste lid naar het tweede over te brengen en in dit laatste

$$\chi=\chi_e+\chi'=-\tfrac{1}{2}\,\varkappa\,s\,(R^2-\tfrac{1}{3}\,r^2)+\chi'$$

in te voeren, vinden wij voor γ_{44} de differentiaalvergelijking

$$-\varkappa^2\Delta\gamma_{44}+\frac{\partial^2\chi}{\partial x_4{}^2}+\tfrac{1}{2}\,c^2\Delta(\chi^2)=-2\varkappa\,v^2\,s+\varkappa\,c^2 s\chi'-\tfrac{1}{4}\varkappa^2c^2s^2\,(3R^2-\tfrac{5}{3}\,r^2)\;(39)$$

De vergelijking die in de ruimte buiten de vloeistofmassa's geldt, vindt men hieruit als men het tweede lid door 0 vervangt.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan eene Mededeeling van den Heer J. E. VERSCHAFFELT: „*De toestandsvergelijking van een associeerende stof*". (Supplement No. 42 *a* bij de Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden).

(Mede aangeboden door den Heer H. A. LORENTZ).

1. Eenige jaren geleden werd door KOHNSTAMM en ORNSTEIN [1]) de aandacht gevestigd op het feit, dat de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS in strijd is met het warmtetheorema van NERNST. Neemt men dat theorema in den vorm, dien PLANCK [2]) het heeft gegeven: de entropie van den gecondenseerden toestand bij het absolute nulpunt (onder eigen dampdruk, dus bij den druk nul) kan gelijk nul gesteld worden, wat beteekent, dat het entropie-verschil tusschen dien toestand en iederen anderen (behalve den idealen gastoestand) eindig is, dan bestaat de tegenstrijdigheid hierin, dat de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS voor $v = b$ (het grensvolume) een entropiewaarde geeft, die oneindig lager is dan die voor ieder ander volume. [3])

Het verwijt treft echter alleen de vergelijking in haar oorspronkelijken vorm, d. w. z. met onveranderlijke a, b en R; het is immers duidelijk, dat men, door die grootheden op geschikte wijze te laten veranderen, de toestandsvergelijking niet alleen kwalitatief maar zelfs kwantitatief volkomen met de waarneming in overeenstemming brengen kan, dus ook met het theorema van NERNST, indien dit werkelijk in het experimenteele isothermennet ligt opgesloten. In 't bijzonder ziet men in, dat overeenstemming

[1]) Zittingsversl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, 24 Dec. 1910. Zie ook W. NERNST, Versl. Kon. Akad., 27 Mei 1911.

[2]) Thermodynamik, 4e Aufl., 1913, p. 266.

[3]) Volgens v. D. WAALS is immers $S_v - S_b = \int_b^v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv = \left|R \log (v-b)\right|_b^v$.

Aan de twee belangrijke gevolgtrekkingen van het warmtetheorema: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p = 0$ en $C_p = 0$ voor den gecondenseerden toestand bij $T = 0$, die door de waarnemingen bij lage temperatuur bevestigd worden, wordt evenmin door de toestandsvergelijking voldaan.

met het theorema van NERNST bereikt moet kunnen worden [1]) door R op geschikte wijze met T tot nul te laten naderen. Zoo'n verandering van R voor een bepaalde hoeveelheid stof [2]), welke beteekent dat de moleculen zich vereenigen tot aggregaten (associatie), [3]) of een proces ondergaan, dat daarmede veel overeenkomst heeft (schijnassociatie), werd herhaaldelijk aangenomen door VAN DER WAALS [4]) en zijn leerlingen, [5]) om een verklaring te geven van de gebrekkige numerieke overeenstemming tusschen de oorspronkelijke toestandsvergelijking en het werkelijke verloop der isothermen. Alleen werd daarbij steeds ondersteld, dat zich slechts één enkele soort van molecuul-aggregaten vormt, [6]) terwijl voor een dalen van R tot 0 toe een veel meer ingewikkelde associatie (of schijnassociatie) noodzakelijk is, een proces waarbij hoe langer hoe sterker gecompliceerde moleculen gevormd worden, naarmate de temperatuur daalt, zóó zelfs dat ten slotte, bij $T=0$, de stof zich bij kleine volumina althans als één enkel molecuul gedraagt. [7])

Ik heb daarom getracht de theorie der associatie uit te breiden door invoering van de onderstelling, dat niet één enkel molecuul-aggregaat wordt gevormd, maar dat alle mogelijke molecuul-complexen ontstaan: dubbele moleculen, drievoudige, viervoudige,

---

[1]) D. w. z. $S_v - S_b$ eindig gemaakt moet kunnen worden.

[2]) R is slechts dan een universeele constante (de gasconstante), wanneer zij betrekking heeft op een grammolecuul der stof. Groepeeren de moleculen zich tot complexen, dan vermindert het aantal grammoleculen in een bepaalde massa, en de R voor die massa verandert evenredig met dat aantal,

[3]) Reeds F. RICHARZ (Zeitschr. f. anorg. Chem., 58, 356, 1908; 59, 146, 1908) heeft een dalen der soortelijke warmte door associatie verklaard. Zie ook J. DUCLAUX, Comptes rendus, 155, 1015, 1912. Van dezelfde hypothese heeft C. BENEDICKS (Ann. d. Phys., 42, 133, 1913) aangetoond, dat ze van de energie-verdeelingswet van PLANCK een verklaring geven kan.

[4]) Continuiteit, II, p. 27. Versl. Kon. Akad., 28 Mei 1910, p. 78 en 29 Oct. 1910, p. 549.

[5]) J. J. VAN LAAR, Zeitschr. f. physik. Chem., 31, 1, 1899; Arch. Teyler, (2), XI, 1908.

G. VAN RIJ, Proefschrift, Amsterdam, 1908.

[6]) Deze onderstelling werd eenvoudigheidshalve gemaakt, hoewel de waarschijnlijkheid van het ontstaan van verschillende molecuulcomplexen werd erkend (zie b.v. VAN DER WAALS, Versl. Kon Akad., 29 Oct. 1910, p. 549).

[7]) Zie b.v. H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM. Die Zustandsgleichung. Encyklopädie der Mathematischen Wissenschaften, V, 10, p. 886. Suppl. 23 der Comm. from the Phys. Lab. of Leiden, p. 272

We stappen heen over de moeilijkheid van voorstelling, welke hierin gelegen kan zijn, dat bij den overgang van den moleculairtoestand tot één vasten klomp de stof ook uit een klein aantal moleculen moet hebben bestaan.

enz. [1]) Ik meen in deze poging op logische wijze te zijn geslaagd, mij zooveel mogelijk aansluitende bij de beschouwing, die VAN DER WAALS over „schijnassociatie of molekuul-opeenhooping" (loc. cit.) heeft gegeven. De toestandsvergelijking, waartoe ik aldus ben gekomen, is niet meer met de eischen van het theorema van NERNST in strijd. [2])

2. Stel dat 1 gr. der associeerende stof bevat x_1 gr. enkelvoudige moleculen, x_2 gr. dubbele enz., in 't algemeen x_n gr. n-voudige [3]), zoodat $\Sigma\, x_n = 1$. De x_n gram bevatten $\frac{x_n}{nM}$ gram-moleculen (M zijnde het moleculairgewicht der enkelvoudige stof), zoodat er in 't geheel $\frac{1}{M} \Sigma \frac{x_n}{n}$ gram-moleculen per gram zijn. Is aM het gemiddelde moleculairgewicht, a zijnde de *gemiddelde associatiegraad,* dan is het aantal grammoleculen per gram ook $\frac{1}{aM}$, zoodat

$$\frac{1}{a} = \Sigma \frac{x_n}{n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

We onderstellen nu, dat voor M gr. van een willekeurig *onveranderlijk* mengsel van moleculen, met gemiddelden associatiegraad a, de toestandsvergelijking den door VAN DER WAALS aangenomen vorm heeft:

$$p = \frac{R_x T}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarin R_x niet is de gasconstante R, die op een gram-molecuul betrekking heeft, maar $R_x = \frac{R}{a}$ [4]). Verder zijn nu nog a_x en b_x

[1]) Deze gedachte heb ik reeds vroeger voor een geassocieerde stof, zooals water in opgelosten toestand ontwikkeld (Acad. Roy. de Bruxelles, Mém. cour., 1896).

[2]) Volgens E. ARIÈS (Comptes rendus, 164, p. 593, 1917) zou dit theorema reeds in de gewone grondstellingen der thermodynamica opgesloten liggen. Deze bewering is echter onjuist, en berust blijkbaar hierop, dat ARIÈS ongemerkt onderstellingen invoert, die het theorema insluiten. Zoo voert hij b.v. de identiteit van adiabaten en isentropen tot aan het absolute nulpunt door, terwijl toch bij die temperatuur $dQ = TdS = 0$ niet noodzakelijk $dS = 0$ ten gevolge heeft. Verder voert hij in bekende betrekkingen (b.v. in het theorema van HELMHOLTZ) transformaties in, die mathematisch niet in 't algemeen zijn geoorloofd, en dus reeds a priori een bijzonder verloop der thermodynamische functiën bij $T = 0$ onderstellen.

[3]) Ondersteld wordt, dat n alle mogelijke geheele waarden aan kan nemen, van 1 tot ∞.

[4]) Zie bldz. 405, noot 2.

functiën der x_n's, terwijl b_x nog een functie is van v, en a_x en b_x ook nog temperatuurfunctiën kunnen zijn; op grond echter van overwegingen, die door VAN DER WAALS uitvoerig zijn besproken, [1]) zullen we dit laatste niet onderstellen.

Ook zullen we, evenals VAN DER WAALS, [2]) eenvoudigheidshalve van een veranderlijkheid van b met de x_n's afzien, d. w. z. we nemen aan, dat het volume der moleculen niet wordt gewijzigd door de groepeering dier moleculen, wat overeenkomt met de aldus door VAN DER WAALS uitgedrukte opvatting der associatie (of schijnassociatie), dat zij bestaat in ,,een bloote naastelkander ligging der enkelvoudige moleculen, welke zonder verder ingrijpende veranderingen in de structuur tot stand zou kunnen komen". [3])

3. Omtrent den factor a_x had VAN DER WAALS aanvankelijk [4]) vereenvoudigende onderstellingen gemaakt, die tengevolge hadden, dat ook die factor van den associatiegraad onafhankelijk werd; later [5]) heeft hij zich echter van die vereenvoudigingen vrijgemaakt, op grond van de overweging, dat bij vorming van molecuulcomplexen een deel slechts der cohesie zich als binnendruk kan laten gelden. Om met deze laatste opvatting in overeenstemming te blijven, ligt het voor de hand, in ons geval den door VAN DER WAALS in het geval van één enkele soort complexe moleculen gekozen vorm $a_x = a\,[(1-x) + kx]^2$ door den meer algemeenen vorm [6])

$$a_x = a\,(\Sigma\, k_n x_n)^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

te vervangen, waarin nu a van den associatiegraad onafhankelijk is. Aldus komen we tot een vorm van toestandsvergelijking:

$$p = \frac{RT}{v-b}\,\Sigma\frac{x_n}{n} - \frac{a}{v^2}(\Sigma\, k_n x_n)^2 \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

---

1) Versl. Kon. Akad., 28 Mei 1910, p. 79 - 81; 25 Maart 1911, p. 1312.

2) Versl. Kon. Akad., 28 Mei 1910, p. 91.

3) Versl. Kon. Akad., 25 Oct. 1902, p. 392. VAN LAAR (Arch. Teyler, (2), XI, 1908) daarentegen neemt aan, dat het moleculairvolume wel degelijk door associatie verandert (toe- of afneemt). Deze onderstelling is voor hem essentieel, omdat hij er de mogelijkheid van coexistentie van damp en vloeistof met een 3e (vaste) phase uit afleidt (Versl. Kon. Akad., 1909—1911).

4) Continuiteit II, p. 28. Zie ook VAN RIJ en VAN LAAR (loc. cit.).

5) Versl. Kon. Akad., 28 Mei 1910, p. 90.

6) Tot dezen vorm komt men, wanneer men in 't algemeen aanneemt $a = \Sigma a_n\, x_n^2 + 2\Sigma\Sigma\, a_{\mu\nu}\, x_\mu\, x_\nu$, en daarbij de vereenvoudigende onderstelling maakt $a^2_{\mu\nu} = a_\mu\, a_\nu$ (zie V. D. WAALS, loc. cit., p. 91).

die een generalisatie is van den door VAN DER WAALS (loc. cit., p. 92) voor een associeerende stof aangenomenen. [1])

Van de coefficienten k_n mag zeker wel aangenomen worden, dat ze een bepaalde, alleen van het rangnummer n afhankelijke numerieke waarde hebben ($k_1 = 1$). Waren alle k's gelijk 1, dan zou $a_x = a$ wezen, en de toestandsvergelijking zou luiden:

$$p = \frac{1}{\alpha}\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \text{. . . . . (4')}$$

Was $k_n = \frac{1}{n}$ [2]), dan kon men schrijven:

$$p = \frac{1}{\alpha}\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\alpha^2 v^2} \quad \text{. . . . . (4'')}$$

Een meer algemeene onderstelling is deze, dat we aannemen:

$$k_n = 1 - \frac{n-1}{n}\varepsilon \; (0 < \varepsilon < 1)\,,\ \text{zoodat}\ \Sigma k_n x_n = 1 - \frac{\alpha - 1}{\alpha}\varepsilon\,; \quad . \ (5)$$

dan is: [3])

$$p = \frac{1}{\alpha}\frac{RT}{v-b} - \frac{a\varphi(\alpha)}{v^2}\,,\ \text{met}\ \varphi(\alpha) = \left(1 - \frac{\alpha-1}{\alpha}\varepsilon\right)^2 \quad . \quad (5')$$

4. De verandering van b met v, onafhankelijk van eenige voorstelling van associatie, is eveneens een punt, dat VAN DER WAALS uitvoerig

---

[1]) We hadden de door VAN DER WAALS gebruikte toestandsvergelijking kunnen behouden, aannemende dat daarin x voorstelt de fractie der stof, die aanwezig is als complexe moleculen, nl. als n-voudige, n zijnde de gemiddelde complexiteit van alle niet enkelvoudige moleculen (op de mogelijkheid van een zoodanige generalisatie heeft trouwens VAN DER WAALS zelf gewezen, loc. cit., p. 549); n zou dus als functie van v en T te beschouwen zijn, verbonden met α door de betrekking: $\frac{1}{\alpha} = 1 - x + \frac{x}{n} = 1 - \frac{n-1}{n}x$.

[2]) Den bijzonderen door VAN DER WAALS voorgestelden vorm $a_x = a\left(1 - \frac{x}{2}\right)^2$ krijgt men door k_n ($n =|= 1$) constant en gelijk $1/2$ te stellen; dan is bij den hoogsten associatiegraad ($x = 1$) nog $a_x = \frac{1}{4}a$. Meer logisch schijnt het echter aan te nemen, dat, naarmate n toeneemt, k_n kleiner wordt; ging dit verkleinen zóó ver, dat k_n tot nul nadert, dan zou ten slotte a_x nul worden.

[3]) Hoewel eenzelfde gemiddelde associatiegraad op oneindig veel wijzen verkregen kan worden, zoo is dan toch, volgens de onderstelling (5), de cohesie, dus ook de toestandsvergelijking voor bepaalde α, niet meer afhankelijk van de bijzondere wijze van groepeering der moleculen.

Is $\varepsilon = \frac{1}{2}$, dus $\varphi(\alpha) = \frac{1}{4}\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)^2$, dan is evenals bij VAN DER WAALS de grenswaarde van a_x gelijk aan $\frac{1}{4}a$.

heeft onderzocht. Het door hem geschetste verloop dier functie [1]) is zeer geschikt voor te stellen door:

$$(b_\infty - b)(v - kb_\infty) = \tfrac{1}{4}(1-k)^2 b_\infty^2 \quad \text{of} \quad b = b_\infty - \tfrac{1}{4}\frac{(1-k)^2 b_\infty^2}{v - k\,b_\infty}, \quad (6)$$

waarbij b_∞ de b-waarde is voor oneindig groot volume, terwijl bij het kleinst mogelijke volume

$$v_{lim} = b_{lim} = \tfrac{1}{2}(1+k)\,b_\infty, \text{ met } 0 < b_{lim} < b_\infty \text{ of } -1 < k < +1 \text{ [2])}. \quad (6')$$

Met deze onderstelling aangaande de veranderlijkheid van b met v wordt de toestandsvergelijking (5′):

$$p = \frac{RT}{\alpha}\,\frac{v - \dfrac{2k}{1+k}b_{lim}}{(v-b_{lim})^2} - \frac{a\,\varphi(\alpha)}{v^2}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6'')$$

Dit is dus de toestandsvergelijking van een geassocieerde stof met onveranderlijken gemiddelden associatiegraad α. We kunnen dit echter ook beschouwen als de toestandsvergelijking van een stof, die moleculaire transformatie ondergaat, wanneer we α beschouwen als een functie van v en T, uitdrukkende hoe de gemiddelde associatiegraad afhangt van volume en temperatuur. Het is deze functie, die we ons voorstellen te bepalen.

5. Maar alvorens daartoe over te gaan zullen we eerst nog eens (6″) beschouwen als de toestandsvergelijking van een stof met constante α. Als elementen van het kritisch punt vindt men, op de gebruikelijke wijze,

$$(v_k)_\alpha = K_1\,b_\infty \qquad (p_k)_\alpha = K_2\,\frac{a}{b_\infty^2}\,\varphi(\alpha) \qquad R\,(T_k)_\alpha = K_3\,\frac{a}{b_\infty}\,\alpha\,\varphi(\alpha) \quad (7)$$

waarin de numerieke coëfficienten K_1, K_2 en K_3, de zoogenaamde kritische verhoudingsgetallen [3]), waarden hebben die met k veranderen. [4]) Daaruit volgt:

---

[1]) Versl. Kon. Akad., 25 Jan. 1913, p. 1074.

[2]) Is $k=1$, dan is b = constante $= b_\infty$, zooals bij de oorspronkelijke toestandsvergelijking van VAN DER WAALS. Met $k = -1$ zou $v_{lim} = b_{lim} = 0$ zijn.

[3]) Zie H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM, Die Zustandsgleichung, p. 703 (89).

[4]) Men vindt nl.:

$k=1$	$b = b_\infty$	$K_1 = 3$	$K_2 = \frac{1}{27} = 0{,}0370$	$K_3 = \frac{8}{27} = 0{,}296$
$k = {}^1/_2$	$\frac{3}{4}\,b_\infty$	2,80	0,0408	0,308
$k=0$	$\frac{1}{2}\,b_\infty$	2,32	0,0540	0,342
$k = -{}^1/_2$	$\frac{1}{4}\,b_\infty$	1, 9	0,0952	0,422
$k=-1$	0	0	∞	1

$$(v_k)_\alpha = (v_k)_1 \qquad (p_k)_\alpha = (p_k)_1\, \varphi(\alpha) \qquad (T_k)_\alpha = (T_k)_1\, \alpha\, \varphi(\alpha)$$ [1]) . (7′)

Volgens onze onderstellingen zou dus het kritisch volume van alle polymeren hetzelfde zijn (hetzelfde nl. als dat der zuivere stof, met de meest eenvoudige moleculen); de kritische druk zou eveneens constant blijven, indien ε nul was (toestandsverg. 4′), en dan zou $T_{\alpha k}$ met α evenredig zijn, terwijl met $\varepsilon = 1$ (verg. 4″) $p_{\alpha k}$ omgekeerd evenredig zou zijn met α^2 en $T_{\alpha k}$ omgekeerd evenredig met α. Met den meer algemeenen vorm (5) wordt dat iets minder eenvoudig: daar vindt men dat $p_{\alpha k}$ bij toenemende α steeds afneemt en $T_{\alpha k}$ aanvankelijk toeneemt, om naderhand ook af te nemen. [2])

Uit de formules (7) volgt nog

$$\frac{1}{\alpha} \frac{R\,(T_k)_\alpha}{(p_k)_\alpha\,(v_k)_\alpha} = \text{constante}$$ [3]) . . . . (7″)

[1]) Hoewel deze betrekkingen uit een bijzonderen vorm van toestandsvergelijking zijn afgeleid, is het denkbaar, dat zij ook onafhankelijk daarvan althans benaderde geldigheid hebben, evenals de wet der overeenstemmende toestanden, die met behulp der oorspronkelijke toestandsvergelijking van VAN DER WAALS werd gevonden, toch niet aan deze éene gebonden is. We beschikken echter niet over de noodige experimenteele gegevens, om de formules (7′) aan het experiment te toetsen.

[2]) Bij het bekende voorbeeld van polymerisatie: acetaldehyde (C_2H_4O; $t_k = 188°$ C.)-paraldehyde ($C_6H_{12}O_3$; $t_k = 290°$ C) geeft de betrekking (7′) voor de kritische temperaturen een goede uitkomst met $\varepsilon = \frac{1}{2}$ ongeveer; ongelukkigerwijze zijn de kritische drukken en volumina van die stoffen niet bekend, zoodat verdere toetsing onmogelijk is. Intusschen, het is de vraag, of de hier gegeven beschouwingen wel op zulk een chemische transformatie toepasselijk zijn.

[3]) Deze constante, het kritische viriaalquotient K_4 (zie KAMERLINGH ONNES en KEESOM, loc. cit., p. 752 (138)), heeft alweer een waarde, die met k verandert. Men vindt nl.

$k =$	1	$^1/_2$	0	$-\,^1/_2$	-1
$K_4 =$	$\frac{8}{3} = 2{,}67$	2,69	2,73	2,80	3

De verandering van K_4 met k is dus niet groot, zoodat de verandering van b met v volgens de aangenomen wet den coefficient K_4 niet brengt tot de experimenteele waarde 3,6 ongeveer, zooals bij de zoogenaamd normale stoffen of nog hooger, zooals bij de geassocieerde; het is zelfs twijfelachtig of dit met eenige andere functie $b = \psi(v)$ te bereiken zou zijn, tenzij die opzettelijk een zeer bijzonder verloop had (zie daaromtrent VAN DER WAALS, Versl. Kon. Akad., 25 Maart 1911, p. 1310; zie ook H. KAMERLINGH ONNES en W. H KEESOM, loc. cit., p. 752). Wel is waar, vond V. D. WAALS (Boltzmann-Festschrift, 1904, p. 305) met $b = b_\infty \left(1 - k\frac{b_\infty}{v}\right)$ en $k = \frac{3}{8}$ de goede waarde voor K_4, maar men ziet gemakkelijk in, dat deze uitdrukking voor b niet voor kleine volumina kan gelden: zij geeft immers voor $v_{lim} = b_{lim}$ een imaginaire waarde.

In verband daarmede is het misschien niet zonder belang op te merken, dat door mij (zie Versl. Kon. Akad., 31 Maart 1900, p. 60, en Arch. Néerl. d. sc. ex.

6. We zullen nu de vergelijking (4) beschouwen als voorstellende het net der samendrukbaarheidslijnen van verschillende mengsels bij één bepaalde temperatuur, en ons afvragen: hoe loopt door dat net de isotherme der associeerende stof, d. w. z. hoe verandert bij gegeven temperatuur de associatiegraad met het volume. Om dit vraagstuk op te lossen, zullen we den door VAN DER WAALS (loc. cit., p. 92) aangegeven weg volgen: we stellen de uitdrukking op van de vrije energie voor een bepaalde hoeveelheid (M gr.) van een mengsel met constante a, en drukken uit, dat voor iedere elementaire toestandsverandering (verandering der moleculaire constitutie) bij standvastige temperatuur en volume de vrije energie geen wijziging ondergaat (de vrije energie is immers een minimum in den evenwichtstoestand).

De uitdrukking der vrije energie is in ons geval[1]):

$$F = -RTf(v)\Sigma\frac{x_n}{n} - \frac{a}{v}(\Sigma k_n x_n)^2 + RT\Sigma\frac{x_n}{n}\log x_n + \Sigma E_n x_n - T\Sigma H_n x_n\,; \quad (8)$$

hierin zijn E_n de inwendige energie van M gr. n-voudige moleculen in den idealen gastoestand, H_n de entropie daarvan in het volume 1[2]); $f(v)$ staat voor $\int\frac{dv}{v-b}$, zoodat, volgens § 4,

et nat., (2), 6, 650, 1901) een zuiver empirische vorm van toestandsvergelijking werd gegeven, nl.

$$p = p_1 + \mu\left(\frac{v_1-b}{v-b} - 1\right) + \alpha\left(\frac{v_1-b}{v-b} - 1\right)^n,$$

volgens welke

$$K_4 = \frac{RT}{p_k v_k} = n_k\left(1 - \frac{b}{v_k}\right);$$

nu bleek nagenoeg $n_k = 4$ en $b = 0{,}1\, v_k$ te wezen, waaruit voor K_4 een met de experimenteele goed overeenstemmende waarde wordt gevonden.

De betrekking (7″) met $K_4 = \frac{8}{3}$ heeft BATSCHINSKI (Zeitschr. f. physik. Chem., 40, 629, 1902; Bull. soc. imp. nat. Moscou, 1903, p. 188) ten grondslag gelegd aan de bepaling van associatiegraden van geassocieerde stoffen (in 't bijzonder azijnzuur) bij verschillende temperaturen, in de onderstelling dat de associatiegraad wel met de temperatuur, maar niet met het volume verandert (welke onderstelling echter in strijd is met de bekende dissociatiewetten, en ook met de dampdichtheidsbepalingen). Door vergelijking der afzonderlijke isothermen der geassocieerde stof met het isothermennet van een normale standaardstof bepaalt BATSCHINSKI de bij iedere isotherm behoorende kritische elementen, en berekent dan α met behulp van (7″). Hij vindt aldus, dat de waarde van $(v_k)_\alpha$ voor alle isothermen vrijwel dezelfde is, terwijl $(T_k)_\alpha$ een weinig afneemt naar hoogere temperaturen toe, waarbij ook α afneemt, en $(p_k)_\alpha$ in dezelfde richting toeneemt; dit stemt dus in hoofdzaak wel overeen met datgene, wat zoo even omtrent $(v_k)_\alpha$, $(p_k)_\alpha$ en $(T_k)_\alpha$ uit de toestandsvergelijking werd afgeleid.

[1]) We behoeven slechts de door VAN DER WAALS (loc. cit., p. 92) gegeven uitdrukking te generaliseeren.

[2]) E_n en H_n zijn temperatuurfunctiën, verbonden door de betrekking $\frac{dE_n}{dT} =$

$$f(v) = \log (v - b_{lim}) - \frac{1-k}{1+k} \frac{b_{lim}}{v - b_{lim}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8')$$

De voorwaarde $dF = 0$, verbonden met $\Sigma dx_n = 0$, levert op bekende wijze een oneindige reeks van vergelijkingen op:

$$-\frac{RT}{n} f(v) - \frac{2a}{v} k_n \Sigma k_n x_n + \frac{RT}{n} \log x_n + \frac{RT}{n} + E_n - TH_n - \mu = 0 \quad . \quad (9)$$

De hierin nog onbepaalde constante μ [1]) wordt bepaald door $\Sigma x_n = 1$. Om die summatie mogelijk te maken, is het noodzakelijk een geschikte onderstelling te maken omtrent de wijze waarop E_n, H_n en k_n van n afhangen. Nu is zeker wel de eenvoudigste onderstelling, die we omtrent E_n maken kunnen, deze, dat, wanneer in den idealen gastoestand M gr. enkelvoudige moleculen zich verbinden met nM gr. n-voudige tot $(n+1)$ M gr. $(n+1)$-voudige, daarbij een hoeveelheid potentieele energie E verloren gaat, die van n onafhankelijk is [2]); neemt men dit aan, dan is

$$E_n = E_1 - \frac{n-1}{n} E, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

en dus ook, omdat $\frac{dE_n}{dT} = T \frac{dH_n}{dT}$ [3])

$$H_n = H_1 - \frac{n-1}{n} H, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10')$$

waarin nu E_1 en H_1 op enkelvoudige molekulen betrekking hebben [3]). Deze betrekkingen zijn van denzelfden vorm als diegene, welke

---

$= T\frac{dH_n}{dT} = C_n$, de soortelijke warmte van M gr. n-voudige moleculen, in den idealen gastoestand, bij standvastig volume.

1) Stelt men $Z = F + pv$ (thermodynamische potentiaal), dan kan deze vergelijking ook geschreven worden $\mu = \left(\frac{\partial Z}{\partial x_n}\right)_{pT}$, waaruit blijkt, dat de ingevoerde onbepaalde constante μ de zoogenaamde moleculaire thermodynamische potentiaal is van de n-voudige moleculen. De vergelijkingen (7) drukken dus uit, dat in den evenwichtstoestand die moleculaire thermodynamische potentiaal voor alle molecuulsoorten dezelfde is, een bekende stelling, waarvan we ook onmiddellijk gebruik hadden kunnen maken, om die vergelijkingen op te stellen zie b.v. VAN LAAR, loc. cit.).

2) Deze onderstelling, welke neerkomt op het aannemen van een gelijke binding van alle moleculen in het complex, werd reeds vroeger door mij gemaakt (zie Acad. Roy. de Belgique, Mém. cour., 1896, p. 54).

3) $\frac{dE_1}{dT} = T\frac{dH_1}{dT} = C_1$ en ook $\frac{dE}{dT} = T\frac{dH}{dT}$ (het zal nl. later blijken, dat men moet aannemen, dat E en H ook nog temperatuurfunctiën zijn). Daaruit volgt $C_n = C_1 - \frac{n-1}{n}\frac{dE}{dT}$ en ook $C_\alpha = C_1 - \left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)\frac{dE}{dT}$.

zooeven tusschen k_n en n werd aangenomen, en die we ook hier zullen invoeren.

Uit verg. (8) volgt aldus

$$x_n = e^{-X-nY}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

waarin

$$X = \frac{E}{RT} - \frac{H}{R} + 1 - f(v) - \frac{2a}{RTv}\varepsilon\left(1 - \frac{\alpha-1}{\alpha}\varepsilon\right),$$

$$Y = \frac{E_1-E}{RT} - \frac{H_1-H}{R} - \frac{\mu}{RT} - \frac{2a}{RTv}(1-\varepsilon)\left(1 - \frac{\alpha-1}{\alpha}\varepsilon\right).$$

Men heeft dus

$$1 = \Sigma x_n = e^{-X} . \Sigma e^{-nY} = e^{-X} . \frac{e^{-Y}}{1-e^{-Y}},^{1)}$$

zoodat

$$e^{-Y} = \frac{1}{1+e^{-X}}$$

en bijgevolg

$$x_n = \frac{e^{-X}}{(1+e^{-X})^n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11')$$

Tenslotte is dus

$$\frac{1}{\alpha} = \Sigma \frac{x^n}{n} = -e^{-X} \log\left[1 - \frac{1}{1+e^{-X}}\right] = \frac{1}{e^X} \log\left[1 + e^X\right] \ . \ (12)$$

7. Dit is dus de vergelijking, die α bepaalt als functie van v en T; zij geeft werkelijk voor α waarden begrepen tusschen 1 ($X = -\infty$) en oneindig ($X = +\infty$)[2]). Die betrekking is echter vrij ingewikkeld, omdat X zelf α bevat, maar, doordat $\frac{1}{\alpha}$ slechts tusschen enge grenzen verandert, worden daardoor die grenzen zelf niet gewijzigd, en wordt bovendien het verloop van X in hoofdzaak door dat van v en T bepaald.

Van de wijze, waarop α met v en T verandert, maakt men zich het gemakkelijkst een voorstelling, door $k=1$ en $\varepsilon = 0$ te stellen, d.w.z. b onafhankelijk van v en a_x onafhankelijk van α. Dan vereenvoudigt zich de uitdrukking (12) tot

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{v-b}{e^q} \log\left(1 + \frac{e^q}{v-b}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12')$$

[1]) Indien, ten minste $e^{-Y} < 1$, wat de uitkomst bevestigt, althans zoolang niet $e^{-X} = 0$, of $X = \infty$, wat alleen bij $T = 0$ of bij $v = b_{lim}$ het geval is.

[2]) Ziehier een tabelletje, waaruit het verloop van $\frac{1}{\alpha}$ met X duidelijk blijkt:

$X=$	...—5	—4	—3	—2	—1	0	1	2	3	4	5	6	7...
$\frac{1}{\alpha}=$	.. 1	0,99	0,98	0,93	0,85	0,69	0,48	0,28	0,16	0,08	0,03	0,01	0..

waarin

$$q = \frac{E}{RT} - \frac{H}{R} + 1 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12'')$$

enkel nog een temperatuurfunctie is. In dezen vorm ziet men, dat bij standvastige waarde van e^q, d.i. bij constante temperatuur, $\frac{1}{\alpha}$ gestadig afneemt van 1 tot 0, wanneer v afneemt van ∞ tot b, zoodat α langs een isotherme gedurig toeneemt van 1 ($v = \infty$) tot ∞ ($v = b$). Bij standvastig volume neemt de associatiegraad voortdurend toe tot $\alpha = \infty$, wanneer de temperatuur tot $T = 0$ daalt, indien, ten minste, E en H zoodanige temperatuurfunctiën zijn, dat, bij $T = 0$, $q = \infty$; zoo ook daalt bij stijgende temperatuur α tot 1, wanneer q daarbij tot $-\infty$ nadert; dat dit het geval moet zijn zal in § 10 blijken.

Volgens de aangenomen veranderlijkheid van b met v blijft het verloop van $f(v)$ (form. 8′) in hoofdzaak ongewijzigd, zoodat het gevonden verloop van α met v en T daarbij in hoofdzaak ook hetzelfde blijft. Ook het invoeren in X (form. 11) van den van de cohesie afkomstigen term ($\varepsilon > 0$ en zelfs $= 1$) brengt daarin geen principieele verandering.

8. We beschouwen nu de vergelijking (5′) als de toestandsvergelijking van een stof met moleculaire transformatie. Volgens deze verg. hebben de samendrukbaarheids-isothermen een gedaante, die niet essentieel afwijkt van die, voor een stof zonder moleculaire transformatie ($\alpha = \text{const.}$). Men ziet dit het gemakkelijkst in in het eenvoudige geval, waar $k = 1$ en $\varepsilon = 0$ is, d.w.z. voor de verg. (4′), verbonden met (12′), in welk geval de toestandsvergelijking dus zou zijn:

$$p = \frac{RT}{e^q} \log\left(1 + \frac{e^q}{v - b}\right) - \frac{a}{v^2}; \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (13)$$

de functie $\frac{1}{e^q} \log\left(1 + \frac{e^q}{v-b}\right)$, die in plaats van $\frac{1}{v-b}$ is gekomen in de oorspronkelijke toestandsvergelijking van VAN DER WAALS, heeft in hoofdzaak hetzelfde verloop als deze laatste functie, waarmede ze in eerste benadering (groot volume of kleine waarde van e^q, dw.z. zwakke associatie) samenvalt: wanneer v afneemt van ∞ tot b, neemt die functie gestadig toe van 0 tot ∞, langzamer evenwel dan $\frac{1}{v-b}$. Hieruit volgt, dat de isothermen van het associeerende net die van het normale net ($e^q = 0$) snijden, en wel naar lagere drukken (dus ook naar lagere temperaturen) toe, naarmate v kleiner wordt.

De veranderlijkheid van b met v brengt hierin alweer geen ingrijpende wijziging. Wat een verandering van a met α betreft, ook zij kan den vorm der isothermen niet grondig wijzigen, maar wel kan zij op het geheele isothermennet in dezen zin een belangrijken invloed hebben, dat daarmede de mogelijkheid van snijding van naburige isothermen niet is uitgesloten, wat natuurlijk tot bijzondere verschijnselen aanleiding zou kunnen geven. Maar het is de bedoeling niet, hierop verder in te gaan.

9. Laten we nog een oogenblik stilstaan bij de vergelijking (13), waarin a en b constanten zijn. Het kritisch punt, bepaald door de voorwaarden $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$ en $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$, behoort bij een temperatuur, welke gegeven wordt door

$$T_k = \frac{2a}{bR} \frac{(1-u+\sqrt{1-u+u^2})(1+\sqrt{1-u+u^2})}{(2-u+\sqrt{1-u+u^2})^3}, \quad . \; . \; . \quad (14)$$

waarin

$$u = \frac{e^{q_k}}{b} \quad , \quad q_k = \frac{E_k}{RT_k} - \frac{H_k}{R} + 1 \, ,$$

en bij een volume

$$v_k = b\,(2 - u + \sqrt{1-u+u^2}) \, , \quad . \; . \; . \quad (15)$$

terwijl verder (12′) en (13′) den kritischen associatiegraad α_k en den kritischen druk p_k bepalen. Overigens is

$$\frac{p_k v_k}{RT_k} = \frac{2-u+\sqrt{1-u+u^2}}{u} \log\left(1 + \frac{u}{1-u+\sqrt{1-u+u^2}}\right) -$$
$$- \frac{2-u+\sqrt{1-u+u^2}}{2(1-u+\sqrt{1-u+u^2})(1+\sqrt{1-u+u^2})} \quad . \quad (16)$$

Neemt u toe van 0 tot ∞ (d.w.z. neemt α_k toe van 1 tot ∞), dan neemt de uitdrukking (16) langzaam maar gestadig af van $\frac{3}{8}$ tot 0. Nu is het een overbekend feit, dat voor de meeste (zoogenaamd normale) stoffen, de waarde van $\frac{p_k v_k}{RT_k}$ ongeveer 0.28 is, terwijl voor de zoogenaamd geassocieerde stoffen die waarde nog kleiner is. Volgens form. (16) zou dit nu verklaard kunnen worden, door aan te nemen, dat zelfs voor de zoogenaamd normale stoffen bij het kritisch punt associatie (of schijnassociatie) bestaat, en wel in zóódanige mate, dat $u = 7$ ongeveer, waaruit $v_k = 1{,}5b$ en $\alpha_k = 5$. [1]

[1] Met a en b als volumefunctiën wordt deze waarde waarschijnlijk wel aanzienlijk verlaagd (zie VAN DER WAALS, Versl. Kon. Akad., 28 April 1911, p. 1462 enz.).

10. We keeren nu terug tot de meer algemeene toestandsvergelijking (6″), waarin a de door (12) bepaalde waarde heeft.

Omdat e^X bij zeer lage temperatuur bijzonder groot wordt (oneindig groot van oneindig hooge orde), ziet men gemakkelijk in dat, zoolang v zelf niet oneindig groot is

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)=0 \quad \text{en zelfs} \quad \left(\frac{\partial^n v}{\partial T^n}\right)=0.$$[1]

Verder vinden we voor de vrije energie (door invoering van (11) in (8)) de uitdrukking:

$$F=-RT\log(1+e^{-X})-\frac{RT}{a}-\frac{a}{v}\left[(1-\varepsilon)^2-\frac{\varepsilon^2}{a^2}\right]+E_1-E-T(H_1-H), \quad (17)$$

waaruit volgt, wanneer we nog ter vereenvoudiging a en b van T onafhankelijk onderstellen [2],

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v=R\left[1+e^{-X}\left(1+\frac{E}{RT}\right)\right]\log(1+e^{-X})+R\left(1+\frac{E}{RT}\right)Xe^{-X}-$$
$$-\frac{2a}{v}\cdot\frac{E}{RT^2}\cdot\frac{\varepsilon^2}{a}\left[\frac{1}{a}-\frac{1}{1+e^X}\right]+H_1-H \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Ook SCHAMES (Ann. de Phys., (4), 39, 887, 1912; Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch., 15, 1017, 1913) wil de afwijkingen tusschen de oorspronkelijke toestandsvergelijking van VAN DER WAALS en de waarneming door associatie (van enkelvoudige moleculen tot dubbelmoleculen) verklaren. Hij gaat uit van de vergelijking (4′), waarin hij echter b en a als functiën van α beschouwt, en wel zóó dat $b=b_k\dfrac{\alpha_k}{\alpha}$ en $a=a_k\dfrac{T_k}{T}\dfrac{\alpha-1}{\alpha_k-1}$; hij stelt aldus de vergelijking op

$$\left(v-b_k\frac{\alpha_k}{\alpha}\right)\left(p+\frac{\alpha-1}{\alpha_k-1}\,\frac{a_k}{v^2}\,\frac{T_k}{T}\right)=\frac{RT}{\alpha},$$

waarin α nog volgens een niet nader aangegeven wet verandert van 1 tot 2, wanneer v afneemt van ∞ tot het minimum volume. Verder neemt hij ook nog de betrekkingen (7) aan (met $a=a_k$ en $b_\infty=b_k$ en $\varphi(\alpha)=1$), dus ook de betrekking $\dfrac{RT_k}{p_kv_k}=\dfrac{8}{3}\alpha_k$. Dank zij deze verschillende onderstellingen vindt SCHAMES voor de uitdrukking $\dfrac{RT_k}{p_kv_k}$ de experimenteele waarde 3,6, door $\alpha_k=1{,}4$ te stellen, en voor het minimum volume de waarde $\frac{1}{4}v_k$ in plaats van $\frac{1}{3}v_k$. Dat hij verder ook voor den kritischen coefficiënt $\dfrac{T_k}{p_k}\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_k$ de experimenteele waarde 7 vindt, is geen gevolg der associatie-hypothese, maar het bekende gevolg van het feit, dat hij met CLAUSIUS a omgekeerd evenredig met T laat veranderen (zie b.v. J. P. KUENEN, Die Zustandsgleichung enz., 1907, p. 194).

[1]) Dit stemt overeen met hetgeen de quantenhypothese bij lage temperaturen oplevert (zie b.v. P. LANGEVIN et M. DE BROGLIE: La théorie du rayonnement et les quanta, Paris, 1912, p. 284).

[2]) Zie VAN DER WAALS, Versl. Kon. Akad., 25 Maart 1911, p. 1312.

Bij zeer lage temperaturen en matig groote volumina is dus

$$S = H_1 - H \quad \text{en} \quad U = F + TS = E_1 - E - \frac{a}{v}(1-\varepsilon)^2 \, . \quad (19)$$

Men ziet dus, dat bij lage temperatuur de entropie aan de zijde van den gecondenseerden toestand geen functie meer is van het volume (of van den druk), [1]) zoodat daar alleen nog sprake is van één soortelijke warmte:

$$C = T\frac{dS}{dT} = T\frac{d(H_1 - H)}{dT} = \frac{d(E_1 - E)}{dT} \; ^{2)} \; . \; . \; . \; . \quad (20)$$

Over de onbepaalde constante, die in de functie $E_1 = \int_0^T C_1 dT$ voorkomt, kunnen we zóó beschikken, dat bij $T = 0$ en $v = b$ de energie $U = 0$ wordt. Maken we verder gebruik van het feit, dat bij $T = 0$ $C = 0$ wordt, dan kunnen we ook over de onbepaalde constanten der functiën $H_1 = \int_0^T \frac{C_1}{T} dT$ en $H = \int T \frac{dE}{dT} dT$ beschikken, zóó dat $S_0 = 0$. Dan zijn de functiën E_1, E, H_1 en H volkomen bepaald door de kennis van C_1 en C, behalve dat H_1 en H nog een laatste onbepaalde constante h bevatten, welke echter in de constante der dampspanningsformule, de zoogenaamde chemische constante voorkomt (zie § 12), en door deze dus wordt bepaald.

Stellen we nog:

$$C_1 = \frac{dE_1}{dT} = T\frac{dH_1}{dT} = C_0 + f_1(T), \; . \; . \; . \quad (21)$$

en naar analogie daarvan, in overeenstemming met het voorgaande (omdat $C_{T=0} = 0$ moet zijn),

---

[1]) Dit volgt ook hieruit, dat $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)$, dus $= 0$; evenzoo is $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = 0$. Ook dit is in overeenstemming met de moderne opvattingen.

[2]) In onze beschouwingen zijn E_1 en E nog onbepaalde functiën van de temperatuur; uit die beschouwingen volgt dus nog niet dat C met T tot nul nadert. Dit is begrijpelijk, omdat het verloop van C met de temperatuur niet alleen door de toestandsvergelijking van het stelsel van discrete moleculen, maar ook door het inwendige mechanisme van het molecuul zelf wordt bepaald, d. i. bij lage temperatuur en klein volume het inwendige mechanisme van het uit één enkel molekuul bestaande amorph-vaste lichaam. Omtrent dat inwendige mechanisme leert onze toestandsvergelijking niets; hoe door associatie de eigenschappen van den amorph-vasten toestand ontstaan, blijft hier buiten beschouwing.

$$\frac{dE}{dT} = T\frac{dH}{dT} = C_0 + f_2(T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

dan is

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= E_0 + \frac{a}{b} + C_0\,T + \int_0^T f_1(T)\,dT \\ E &= E_0 + C_0\,T + \int_0^T f_2(T)\,dT \\ H_1 &= h \quad + C_0 \log T + \int_0^T \frac{1}{T} f_1(T)\,dT \\ H &= h \quad + C_0 \log T + \int_0^T \frac{1}{T} f_2(T)\,dT \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

11. Welke zijn nu de elementen der coexisteerende phasen bij lage temperaturen, d, w. z. voor oneindig kleine T-waarden? Deze worden bepaald door de coëxistentiewaarden $p_1 = p_2 = p_{coëx.}$ en $Z_1 = Z_2$ (de index 1 betrekking hebbende op den gecondenseerden toestand, de index 2 op den verdunden damptoestand), die voor kleine T-waarden groote vereenvoudigingen ondergaan. Bij lage temperaturen nl. verschilt v_1 oneindig weinig van het limietvolume b_{lim}, d. w. z. $v_1 - b$ is oneindig klein; α_1 is oneindig groot; v_2 is oneindig groot en $p_{coëx.}$ oneindig klein; als we nu verder aannemen dat α_2 oneindig weinig van 1 verschilt, wat de uitkomst bevestigt, dan worden de coëxistentievoorwaarden, wanneer we oneindig kleine termen verwaarloozen:

$$p_{coëx} = \frac{RT}{v_2} = \frac{RT}{\alpha_1}\left[\frac{1-k}{1+k}\,\frac{b_{lim}}{(v_1 - b_{lim})^2} + \frac{1}{v_1 - b_{lim}}\right] - \frac{a\,(1-\varepsilon)^2}{b^2_{lim}}$$

en

$$RT \log\left(1 + e^{-X_1}\right) + \frac{a}{b_{lim}}(1-\varepsilon)^2 = RT \log\left(1 + e^{-X_2}\right).$$

Zal nu α_1 oneindig groot wezen en α_2 oneindig weinig van 1 verschillen, dan moet, volgens (12), e^{X_1} oneindig groot zijn en e^{X_2} oneindig klein; de tweede coëxistentievoorwaarde wordt aldus

$$\log v_2 = \frac{E}{RT} - \frac{H}{R} + 1 + \frac{a}{RTb_{lim}}(1-\varepsilon)^2 + \ldots \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

zoodat

$$\log p_{coëx} = \log RT - \frac{E}{RT} + \frac{H}{R} - 1 - \frac{a}{RTb_{lim}} (1 \varepsilon —)^2 + \ldots \quad (25)$$

en

$$\alpha_2 = 1 + \tfrac{1}{2} e^{-\frac{a(1-\varepsilon)^2}{RTb_{lim}}} + \ldots \quad (26)$$

12. Voor de verdampingswarmte bij lage temperatuur vinden we verder (zie form. 19):

$$\lambda = T(S_2 - S_1) = RT \log v_2 + TH_1 - T(H_1 - H) =$$

$$= \frac{a}{b_{lim}} (1-\varepsilon)^2 + E_0 + (C_0 + R)T + \int_0^T f_2(T)\, dT + \ldots {}^{1)} \quad . \quad (27)$$

Stelt men $\lambda_0 = \frac{a}{b_{lim}} (1-\varepsilon)^2 + E_0$, d. i. de verdampingswarmte bij $T=0$, en $i = \log R + \frac{h}{R} - \frac{C_0}{R} - 1$, d. i. de chemische constante[2]), dan is

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{C_0 + R}{R} \log T + i + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{1}{T} f_2(T) dT - \frac{1}{RT} \int_0^T f_2(T) dT + \ldots \quad (25')$$

We vinden dus, zooals te verwachten was, een dampspanningsformule van den door NERNST aangenomen vorm[3]).

13. De vrije beschikking over de twee onbepaalde functiën $f_1(T)$ en $f_2(T)$, waarvan de eene door het inwendige mechanisme van het enkelvoudige molecuul wordt beheerscht en de verandering bepaalt van de soortelijke warmte C_1 met de temperatuur, terwijl de andere wordt beheerscht door het inwendige mechanisme van het geassocieerde molecuul, en in verband met de eerste de verandering met T bepaalt van de soortelijke warmte van den gecondenseerden toestand, wekt den indruk, alsof de gevonden toestandsvergelijking, die

1) Tot deze uitdrukking komt men ook, wanneer men uitgaat van de bij lage spanningen, dus lage temperaturen geldende betrekking $\frac{d \log p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$ of van de door NERNST herhaaldelijk gebruikte $\frac{d\lambda}{dT} = C_p - C$.

2) I. W. CEDERBERG (Die thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten, Berlin, 1906, p. 25) stelt $i = \log pk$; in onze uitkomst blijft die chemische constante onbepaald.

3) Zooals bekend (zie b.v. PLANCK, Thermodynamik, p. 277) is dit met de oorspronkelijke toestandsvergelijking niet het geval.

van dat inwendige mechanisme onafhankelijk is, zonder wijziging met de eigenschappen van den amorph-vasten toestand vereenigbaar is. Toch kan dit niet zoo zijn; want het is duidelijk dat ook de druk van dat inwendige mechanisme afhangt [1]), zoodat uit dat oogpunt zeker iets aan de toestandsvergelijking ontbreekt.

Het is evenwel niet onmogelijk, dat het voldoende is aan de veranderlijkheid van b iets te wijzigen [2]), om aansluiting met de toestandsvergelijking van den vasten toestand te krijgen, en dat het opstellen van een „toestandsvergelijking van het molecuul" [3]), niet alleen van het enkelvoudige maar ook van het complexe, tot dat doel zou kunnen voeren. Zoolang echter de toestandsvergelijking van den vasten toestand zelf nog niet steviger is gegrondvest, is het misschien voorbarig, daar verder op in te gaan.

14. Ten slotte nog een opmerking aangaande den verdunden gastoestand. Uit de verg. (11) volgt:

$$\frac{x_n}{x_1^n} = e^{X(n-1)}.$$

Als we door c_n voorstellen de moleculaire concentratie der n-voudige moleculen, d.w.z. het aantal gram-moleculen per eenheid van volume, dan is $c_n = \frac{1}{v}\frac{x_n}{nM}$, en de laatste vergelijking kan geschreven worden:

$$\frac{c_n}{c_1^n} = \frac{1}{n}(Mve^X)^{n-1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (28)$$

Voor zeer groote volumina wordt dit:

$$\frac{c_n}{c_1^n} = \frac{1}{n}(M e^q)^{n-1} = K \,, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (28')$$

d.w.z. in eerste benadering is die verhouding onafhankelijk van het volume; dit is de bekende wet van GULDBERG-WAAGE, toegepast op de transformatie van n-voudige moleculen in enkelvoudige. Verder volgt daaruit

$$\frac{d\,log\,K}{dT} = (n-1)\frac{dX}{dT} = -(n-1)\frac{E}{RT^2} \,, \quad . \; . \; . \; . \quad (29)$$

---

[1]) Zie H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM, loc. cit., p. 887 (273) enz. Zie ook MAX B. WEINSTEIN, Ann. d. Phys., 51, 465. 1916; 52, 203, 1917.

[2]) Zoo zou b.v., terwijl volgens het voorgaande de gecondenseerde toestand bij $T=0$ volmaakt onsamendrukbaar is, het aannemen van een verandering van het grensvolume b_{lim} met den druk aan dien toestand een zekere mate van samendrukbaarheid geven.

[3]) Zie b.v. VAN DER WAALS, Versl. Kon. Akad., 6 Maart, 11 April en 1 Mei 1901.

$-(n-1)E$ zijnde het bij deze transformatie optredende warmte-effect (wet van VAN 'T HOFF).

Stellen we ook nog voor door c_m de totale moleculaire concentratie, d.w.z. $c_m = \frac{1}{v} \Sigma \frac{x_n}{nM} = \frac{1}{v} \cdot \frac{1}{aM}$, dan vinden we uit (12):

$$Mc_m = \frac{1}{ve^X} log (1 + e^X) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Is v zeer groot en ook e^X (sterke associatie), dan kan men bij benadering schrijven

$$Mc_m = \frac{1}{r} log (1 + r\varrho) \text{ [1]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30')$$

waarin r de dichtheid voorstelt, en $\varrho = e^q$ een coefficient, die van de temperatuur afhangt, nl. bij stijgende temperatuur afneemt [2].

---

[1]) Deze betrekking, maar voor den opgelosten toestand (ϱ is dan de gewone gewichtsconcentratie der opgeloste stof) heb ik vroeger langs empirischen weg afgeleid voor water, uit de moleculairgewichtsbepalingen (zie Acad. Roy. de Bruxelles, loc. cit., p. 20, 23 en 37).

[2]) Dit wordt ook door de experimenteele gegevens bevestigd (zie Acad. Roy. de Bruxelles, loc. cit. p. 47). Uit de verandering van dien coëfficient met de temperatuur: $\frac{d \log r}{dt} = \frac{dX}{dT} = -\frac{E}{RT^2}$ heb ik vroeger (loc. cit., p. 61) de dissociatiewarmte E van 2 M gr. dubbelmoleculen water berekend.

Physiologie. — De Heer VAN RIJNBERK biedt eene mededeeling aan van den Heer S. DE BOER: *„Over de prikkelgeleiding door de kamer van kikkerharten"*.

(Mede aangeboden door den Heer WERTHEIM SALOMONSON).

In de pharmaco-physiologische onderzoekingen, die ik bij kikkerharten verrichtte, na deze met veratrine of digitalis te hebben vergiftigd, werden door mij o a. de volgende feiten vastgesteld:

1. Na de toediening van elk der beide vergiften neemt de duur van het refractaire stadium van de kamerspier toe en eveneens het a-v-interval; de contractiliteit van de kamerspier neemt ten slotte af.

2. Zoodra de relatieve duur van het refractaire stadium $\left(\frac{\text{duur van het totale refract. stadium}}{\text{duur van een sinusperiode}}\right)$ de waarde 1 overtreft, gaat plotseling of allengs het normale kamerrhythme over in het gehalveerde.

a. De plotselinge halveering van het kamerrhythme komt op de volgende wijze tot stand:

Gedurende het normale rhythme van de kamer is de duur van het refractaire stadium van de kamer daardoor toegenomen, omdat bij het begin van elke kamersystole de kamerspier nog niet geheel gerestaureerd was. Wat aan deze restauratie nog ontbrak, werd door mij het *residu refractaire stadium* genoemd.

Door elke systole werd hieraan toegevoegd het *periodische refractaire stadium,* zoodat het totale refractaire stadium uit 2 componenten bestaat. Wanneer nu de relatieve duur van het refractaire stadium grooter dan 1 is geworden, valt de eerstvolgende kamersystole uit. Een verlengde kamerpauze is hiervan het gevolg. Door deze verlengde pauze worden de beide componenten van het refractaire stadium in tegengestelden zin beïnvloed.

De kamerspier restaureert zich beter, zoodat het residu refractaire stadium afneemt. Maar na een verlengde pauze is de eerstvolgende systole van de kamer sterk vergroot, zoodat de duur van het periodische refractaire stadium van de kamer toeneemt. Indien nu deze toename van den duur van het periodische refractaire stadium de afname van het residu refractaire stadium overtreft, dan treedt plotseling halveering van het kamerrhythme op.

b. De langzame overgang naar het gehalveerde kamerrhythme echter vindt plaats, als de afname van het residu refractaire stadium de toename van het periodisch refractair stadium overtreft. Wanneer dit toch plaats vindt, dan blijft na een verlengde pauze het normale kamerrhythme bestaan, totdat opnieuw door accumulatie de duur van het residu refractaire stadium opnieuw het uitvallen van een kamersystole veroorzaakt en weer het normale kamerrhythme daarna hervat wordt. Zoo ontstaan er groepen van kamersystolen, die na verloop van tijd kleiner en kleiner worden en ten slotte wordt op deze wijze het gehalveerde kamerrhythme bereikt.

3. Spontane wisselingen tusschen het gehalveerde en het normale kamerrhythme komen herhaaldelijk voor. De oorzaak dezer wisselingen is hierin gelegen, dat gedurende het gehalveerde kamerrhythme de katabole index van de kamer $\left(\frac{\text{duur van het refract: stad. v. d. kamer}}{\text{duur van een kamerperiode}}\right)$ door restauratie weer afneemt, totdat deze kleiner dan $^1/_2$ is geworden. Dan komt het normale kamerrhythme weer te voorschijn. In dit $2 \times$ zoo snelle kamerrhythme neemt de katabole index van de kamer [1]) weer toe, waardoor noodwendig het gehalveerde rhythme van de kamer weer te voorschijn komt. Zoo kunnen deze wisselingen zich telkens weer herhalen.

4. Het gehalveerde kamerrhythme kan door het invoegen van één kleine kamersystole door extraprikkeling van de kamer kunstmatig worden overgezet in het normale 2 maal zoo snelle rhythme. Hieruit bleek, dat gedurende het gehalveerde rhythme van de kamer ook de niet door de kamer beantwoorde sinusimpulsen wel deze hartafdeeling bereikten, doch op de nog onprikkelbare kamerspier afstuitten. Eveneens kan het normale kamerrhythme door extraprikkeling in het gehalveerde worden overgezet. De vergroote postcompensatoire systole zet dan de kamer in het gehalveerde rhythme vast.

Ik schreef deze en ook vele andere hier niet genoemde resultaten toe aan het feit, dat een belangrijke factor van de hartwerking, nl. het refractair stadium onder den invloed der aangewende giften een wijziging had ondergaan. De duur ervan nam door veratrine en door digitalis toe. Verdere mogelijke geheimzinnige werkingen hadden deze vergiften niet voor de hier boven vermelde resultaten.

De volgende waarnemingen bij niet vergiftigde kikkerharten gaven hiervan een volle bevestiging. *De hiervoor vermelde plotselinge en geleidelijke overgang naar het gehalveerde kamerrhythme komt ook*

---

[1]) Gedurende het normale kamerrhythme is de katabole index van de kamer gelijk aan den relatieven duur van het refractaire stadium.

voor bij het onvergiftigde kikkerhart; ook de spontane wisselingen tusschen het gehalveerde en het normale rhythme van de kamer komen daarbij voor.

In fig. 1 zijn afgebeeld de suspensiecurven en de electrogrammen

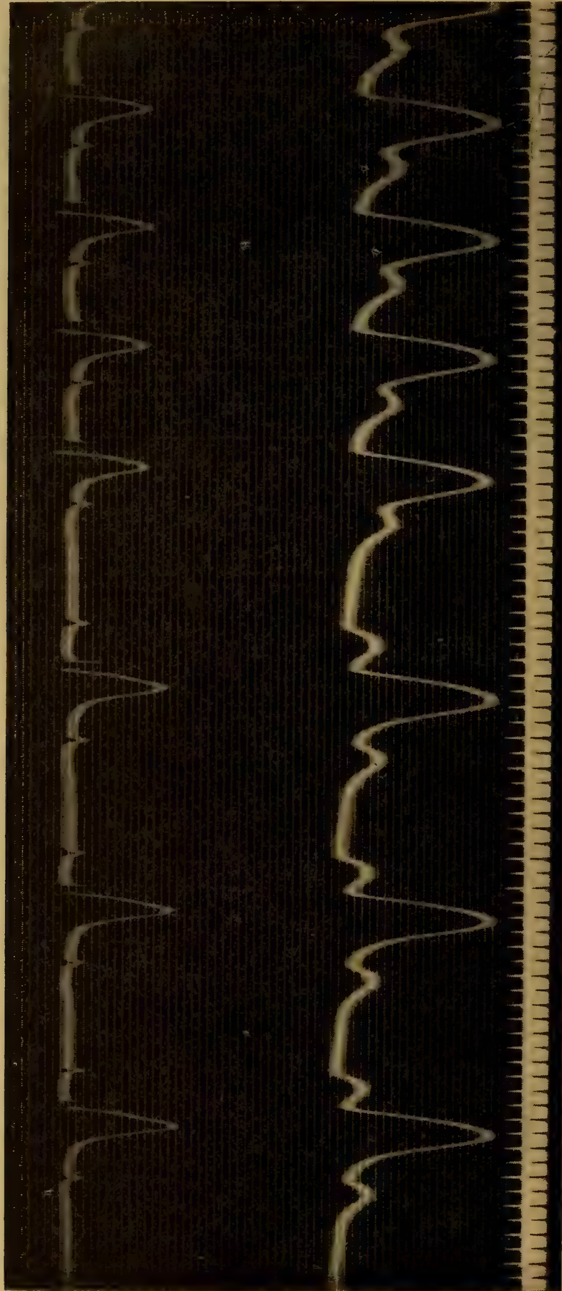


Fig. 1.

(afl. boezem-kamerpunt)[1]) van een kikkerhart (rana esculenta). Dit hart vertoonde ruim een uur na de suspensie telkens herhaalde wisselingen tusschen het normale en het gehalveerde kamerrhythme. Het gelukte me zulk een spontane wisseling onder gelijktijdige registratie der actie-stroomen te photografeeren.

Deze opname vertoont tal van merkwaardige bijzonderheden en geeft een volledige bevestiging, ook voor niet vergiftigde kikkerharten, der door mij in vorige geschriften meegedeelde theoretische uiteenzettingen.

We zien op de figuur na 4 normale kamersystolen plotseling het gehalveerde kamerrhythme te voorschijn komen. Hiervan zijn nog 3 kamersystolen geregistreerd.

Hier wil ik de volgende bijzonderheden, die ik voor mijn onderwerp van belang acht nader toelichten:

1. Het a-v-interval neemt, zooals in mijn vorige onderzoekingen werd aangetoond, gedurende het normale kamerrhythme toe, totdat de halveering van het kamerrhythme optreedt. Daarna neemt de duur van het a-v-interval af. De suspensie-curven van deze figuur vertoonen na de halveering een veel korter a-v-interval dan er voor. Doch de electrogrammen vertoonen deze verschillen veel scherper. Gedurende de 4 laatste systolen van het normale kamerrhythme neemt het P-R-interval nog toe. De eerste curve van het gehalveerde kamerrhythme vertoont een veel korter P-R-interval. De restauratie van de kamerspier in het gehalveerde rhythme is zelfs duidelijk aan deze eerste 3 curven van het gehalveerde kamerrhythme te zien. Het P-R-interval van de 2de systole is korter dan dat van de eerste en dat van de 3de nog weer korter dan van de 2de.

De verkorting van het P-R-interval na de halveering moeten we toeschrijven aan een verkorting van het electrische latente stadium, daar alle sinusimpulsen langs de verbindingssystemen de kamer bereiken en dus de geleidingstijd hierlangs geen verandering ondergaat. Het blijkt dat vanaf de eerste kamersystole van het gehalveerde rhythme deze verkorting nog voortschrijdt.

2. De duur van den R-uitslag is na de halveering korter dan ervoor. Ook nu weer is gedurende de 2de systole deze duur weer korter dan bij de eerste en bij de 3de systole korter dan bij de 2de. De geleidbaarheid van den prikkel door de kamer is dus in het gehalveerde kamerrhythme beter dan in het normale 2 maal zoo snelle rhythme van de kamer. Vanaf de eerste systole van het gehalveerde kamerrhythme verbetert de geleidbaarheid nog van systole tot systole.

[1]) Bij de verdere opnamen der electrogrammen werd steeds 1 electrode op den boezem en 1 op de kamerpunt geplaatst.

Het P—R interval en de duur van den R-uitslag ondergaan dus veranderingen in volkomen gelijken zin. Beide veranderingen moeten we toeschrijven aan den veranderden metabole toestand van de kamerspier (katabole index). In het normale kamerrhythme verslechtert deze metabole toestand. Wanneer nu het rhythme van de kamer plotseling halveert, wordt de metabole toestand van de kamerspier



Fig. 2.



Fig. 3.

plotseling veel beter, doch ook in het gehalveerde kamerrhythme schrijdt deze verbetering nog van systole tot systole voort.

Deze opname, die voorloopig bij mijn materiaal wel een unicum zal blijven, gaf me de volle bevestiging van mijn vroeger reeds uiteengezette theoretische beschouwingen. Voorloopig zal ik me wel



Fig. 4.

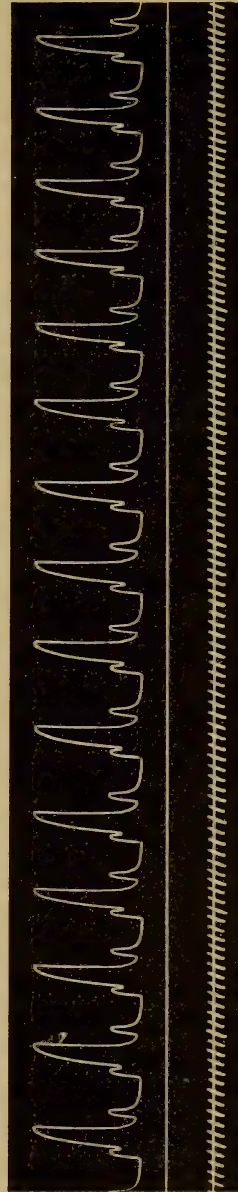


Fig. 5.

bij het verdere onderzoek moeten bepalen tot kunstmatige overzettingen van vergiftigde kikkerharten en dan tevens daarbij de actiestroomen registreeren.

Ook van den langzamen overgang naar het gehalveerde kamerrhythme bij onvergiftigde kikkerharten bezit ik fraaie voorbeelden. Een voorbeeld hiervan is weergegeven in de figuren 2, 3, 4 en 5.

Het hartje van een rana temporaria werd gesuspendeerd en vertoonde weldra groepvorming, doordat telkens 1 systole van de kamer uitviel. De groepen worden allengs kleiner, totdat groepen van 2 en 3 systolen (fig. 4) den laatsten overgang vormen naar het gehalveerde kamerrhythme (fig. 5). We zien gedurende de groepen den duur van het a—v-interval prachtig toenemen; telkens valt de kamersystole later in de boezemdiastole in, totdat 1 kamersystole uitvalt. Daarna is het interval weer verkort, om weer op dezelfde wijze gedurende de volgende groep te verlengen. In de figuren 2, 3 en 4 begint de kamersystole van elke eerste curve der groep dicht bij den top van de boezemcurven. Bij elke laatste curve der groepen begint de kamersystole ongeveer op het midden van de diastolische lijn der boezemcurven. Dit is zoo bij de groote groepen, maar ook bij de kleine (bigeminusgroepen). Aanvankelijk zijn er dus meer systolen van de kamer noodig om het a—v-interval zoover te doen verlengen dan later. De verslechtering van den metabolen toestand van de kamerspier komt hier dus tot uiting door het vormen van kleinere groepen. Het is tevens duidelijk, dat gedurende de groepen de metabole toestand van de kamerspier verslechtert en na een verlengde pauze weer verbetert. Ik meen, dat we ook hier de verlenging van het a—v-interval gedurende de groepen moeten toeschrijven aan een verlenging van het latente stadium der kamerspier. Het is het actieve contraheerende eindorgaan, de kamerspier, waarvan het refractaire stadium gedurende de groepen toeneemt en daarmee tevens het latente stadium. De toename van het refractaire stadium geschiedt ook hier door toename van den duur van het residu refractaire stadium door accumulatie. Gedurende de verlengde pauze na een groep overtreft de afname van het residu refractair stadium, de toename van het periodisch refractair stadium. Zoo ontstaan de steeds kleiner wordende groepen, hetgeen uitloopt op het gehalveerde kamerrhythme.

Nog werd door mij de geleidbaarheid van den prikkel door de kamer op een andere wijze onderzocht. In een vroegere mededeeling werd reeds vastgesteld, dat na extraprikkeling van de kamerbasis of van den boezem de T-uitslag in negatieven zin werd veranderd. Een

positieve T der normale kamersystolen werd gedurende een aldus verwekte extrasystole kleiner, een negatieve T grooter. In eenige gevallen werd een positieve T negatief. Na extraprikkeling van de kamerpunt werd de T-uitslag in positieven zin veranderd. Een negatieve T werd kleiner, een positieve grooter.

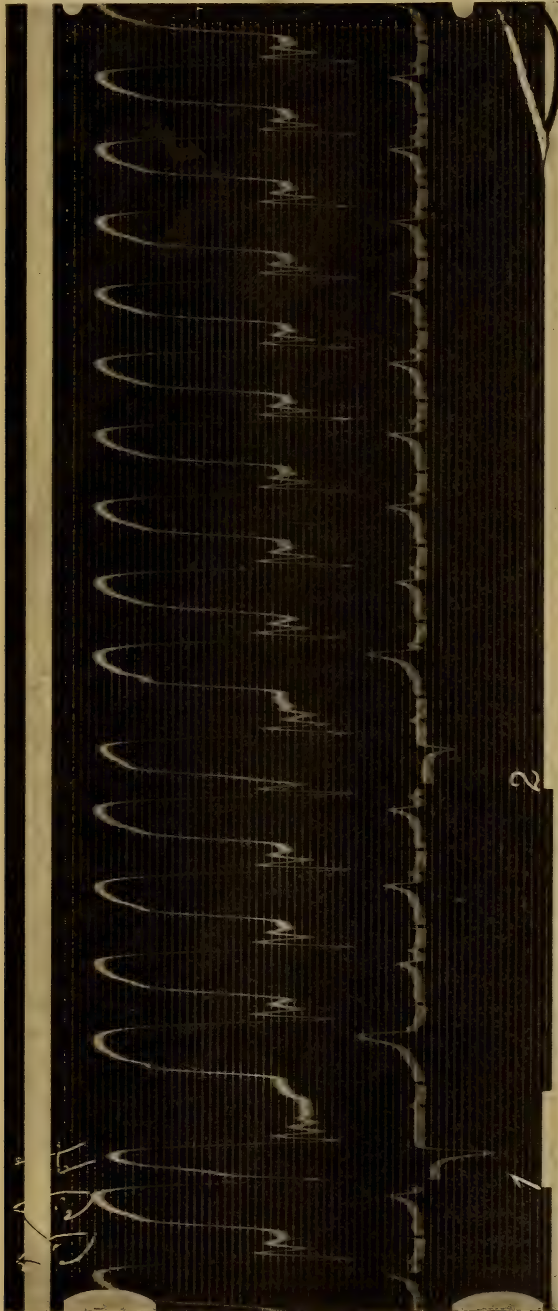


Fig. 6.

Nu werden deze veranderingen van den T-uitslag nader door mij onderzocht en het bleek mij, dat daarbij de geleidbaarheid van de kamer een voorname rol speelt. *Door mij werd in dit onderzoek vastgesteld, dat na extraprikkeling van de kamerbasis of van den boezem de T-uitslag des te meer in negatieven zin verandert, naarmate*

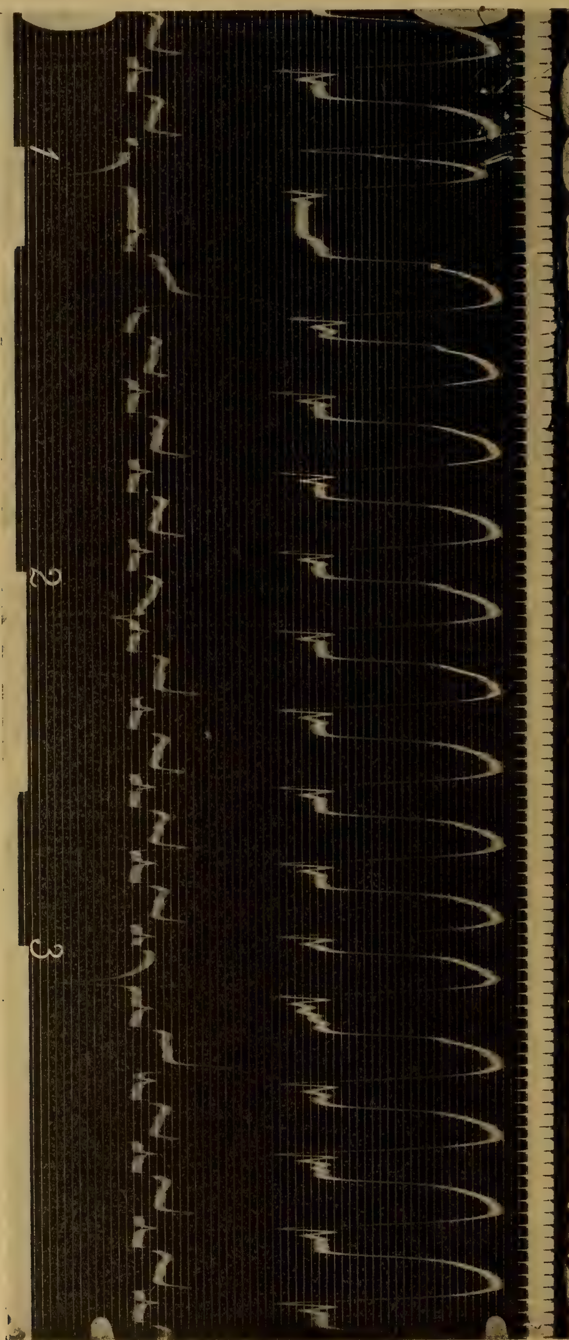


Fig. 7.

op het oogenblik, waarop de extraprikkel of de na de opgewekte boezemextrasystole voortgeleide „Erregung" de kamer treft, de geleidbaarheid van de kamer slechter is. De T-uitslag verandert dan dus des te meer in negatieven zin, naarmate de extraprikkel of de Erregung de kamer op een vroeger tijdstip der kamerperiode treft.

Zelfs kan de positieve T-uitslag der normale systolen gedurende een extrasystole een negatieve T geven, als de kamer op een vroeg tijdstip der kamerperiode tot extracontractie wordt aangezet en een verkleinde positieve T, als de kamer op een later tijpstip der kamerperiode tot extracontractie wordt aangezet.

Eenige voorbeelden mogen dit nader toelichten [1]). In de figuren 6 en 7 werden bij de uitslagen van het signaal naar boven extraprikkels aan de kamerbasis toegediend. In fig. 6 treft bij 1 een extraprikkel de kamerbasis direct na afloop van den voorafgaanden T-uitslag. De T-uitslag van de extrasystole, die bij de normale kamersystolen positief is, wordt nu sterk negatief. Bij 2 treft een volgende extraprikkel de kamerbasis op een veel later tijdstip; dientengevolge is nu de negatieve T-uitslag veel kleiner. Ik vestig er hier reeds de aandacht op, dat de vergrooting van den positieven T-uitslag gedurende de postcompensatoire systole des te sterker is, naarmate de voorafgaande extrasystole op een vroeger tijdstip der kamerperiode is opgewekt.

In fig. 7 treft bij 1 dicht bij het einde van den voorafgaanden T-uitslag een extraprikkel de kamerbasis. Een groote negatieve T ontstaat daardoor in het electrogram van de kamerextrasystole. Bij 3 treft de extraprikkel de kamer op een later tijdstip, de T-uitslag is daardoor kleiner, bij 2 valt de extraprikkel nog later in; een uiterst kleine negatieve T-uitslag is hiervan het gevolg.

Zeer fraai komt 't ook hier uit, dat de vergrooting van de positieve T-uitslagen der postcompensatoire systolen des te sterker is, naarmate de extraprikkel de kamerbasis op een vroeger tijdstip der kamerperiode heeft getroffen.

In de figuren 8 en 9, die van hetzelfde kikkerhart afkomstig zijn, werd de extraprikkel aan den boezem toegediend. Na de extraprikkels bij 1 en 4 toegediend, ontstaan de kamersystolen, opgewekt door de na boezemextrasystolen voortgeleide Erregung, ongeveer op hetzelfde tijdstip der kamerperiode. Bij beide aldus opgewekte kamersystolen is de T negatief en even groot. Na de extraprikkel bij 2 aan den boezem toegediend, ontstaat de kamersystole op een veel later tijdstip der

---

[1]) In de volgende figuren werden alleen extraprikkels toegediend bij de uitslagen van het signaal naar boven.

kamerperiode. De T-uitslag blijft nu positief, hoewel duidelijk verkleind.

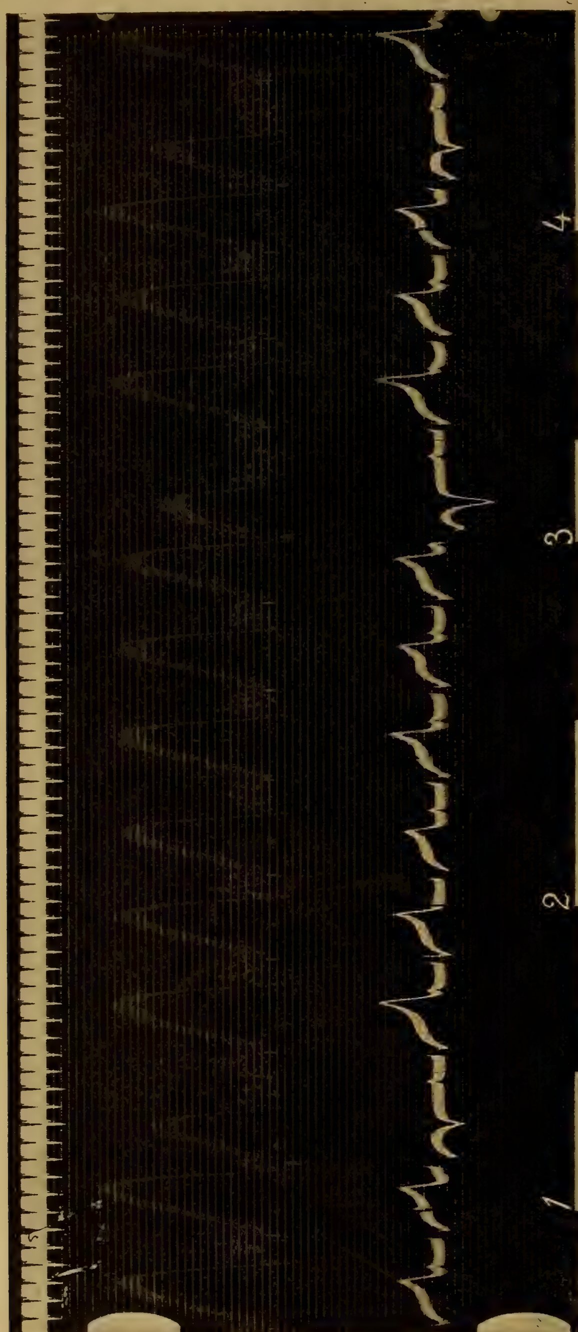


Fig. 8.

Bij 3 wordt door stroomlissen direct door den prikkel een extrasystole van de kamer opgewekt.

Bij 5 en 7 ontstaan de op gelijke wijze opgewekte kamersystolen

op een veel vroeger tijdstip der kamerperiode dan bij 1 en 4. In overeenstemming hiermee zijn nu de beide negatieve T-uitslagen ook

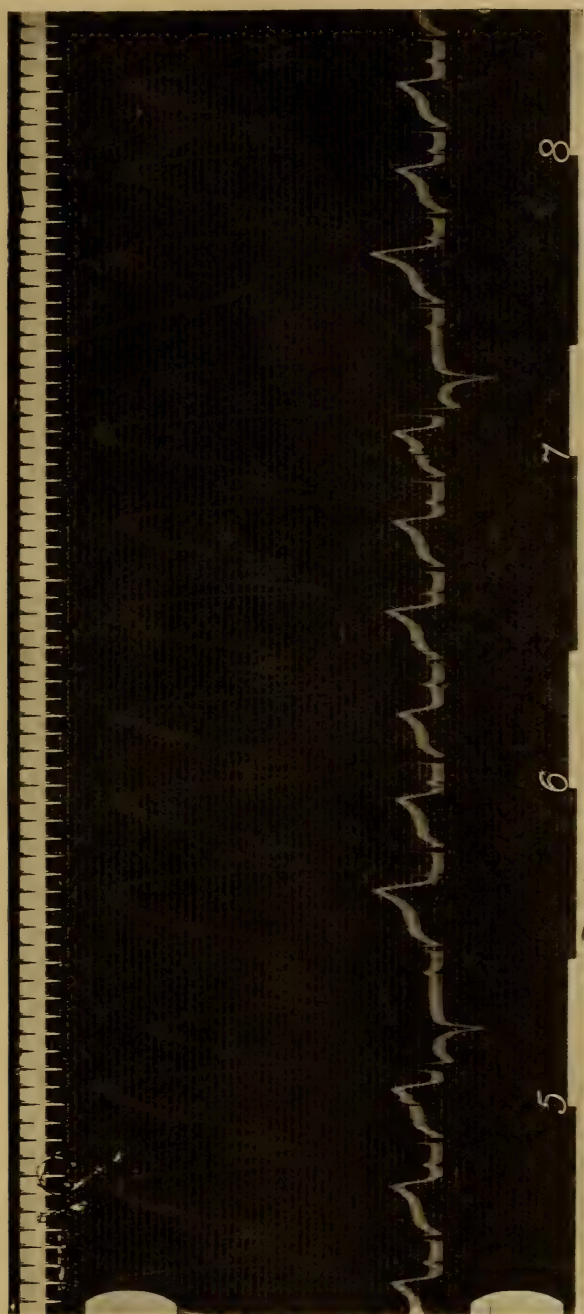


Fig. 9.

veel grooter. Hoe nauwkeurig de grootte der negatieve T-uitslagen bepaald wordt door het tijdstip der kamerperiode, waarop de

kamersystole verwekt wordt, leeren ons de kamersystolen, die na 5 en 7 worden opgewekt. Na den extraprikkel op den boezem bij 5 is na afloop van den T-uitslag van de kamer de snaar iets langer in den ruststand, voordat de R-uitslag van de vervroegde kamersystole begint, dan na den extraprikkel bij 7. Het verschil is klein, doch duidelijk waar te nemen. Geheel in overeenstemming hiermee is na den extraprikkel bij 5 de negatieve T kleiner dan na den extraprikkel bij 7. Bij 6 begint na de extraprikkel op den boezem de vervroegde kamersystole op een veel later tijdstip der kamerperiode. De T-uitslag blijft nu positief, doch is iets verkleind. De extraprikkel bij 8 heeft blijkbaar den boezem getroffen op hetzelfde oogenblik, waarop deze door den sinusimpuls bereikt werd.

Ook in deze opnamen is de vergrooting van de positieve T-uitslagen der postcompensatoire systolen des te sterker, naarmate de extrasystole van de kamer meer vervroegd optreedt.

Wanneer we nu de vraag nader treden, waarom de T-uitslagen der kamerelectrogrammen na extraprikkeling van de kamerbasis en den boezem des te meer in negatieven zin veranderen, naarmate de extrakamersystole vroeger in de kamerperiode een aanvang neemt, dan moeten we de oorzaak van dit verschijnsel zoeken in de geleidbaarheid van de kamer. Op een vroeger tijdstip der kamerperiode is deze geleiding langzamer dan op een later tijdstip.

Daardoor begint de negativiteit van de punt bij een extrasystole, die op een vroeg tijdstip der kamerperiode is opgewekt, later dan bij een extrasystole, die op een later tijdstip is te voorschijn geroepen.

Dientengevolge overweegt de puntnegativiteit meer in het laatste deel der kamerelectrogrammen, naarmate de extrasystole op een vroeger tijdstip der kamerperiode is opgewekt. Hoe vroeger dus de extrasystole in de kamerperiode verwekt wordt, hoe meer de T-uitslag in negatieven zin verandert. Van belang is hierbij ook nog, dat de contractiliteit van de basis, op een vroeg tijdstip der kamerperiode nog gering is; als vandaar de contractiegolf in langzaam tempo de punt bereikt, is de contractiliteit hiervan volkomener geworden. Doch ook deze factor is weer terug te leiden tot een verlangzaamde geleidbaarheid op een vroeg tijdstip der kamerperiode. Deze theoretische uiteenzetting klopt zoo goed op de experimenteele gegevens, dat ik naar willekeur extrasystolen met verkleinde positieve T-uitslagen en met negatieve T-uitslagen kan te voorschijn roepen.

Op een enkel punt, dat in de figuren 8 en 9 duidelijk gedemonstreerd wordt, wensch ik hier de aandacht te vestigen. In mijn vroegere mededeeling werd er door mij reeds op gewezen, dat na extraprikkeling van den boezem en van de basis ventriculi de T-uit-

slagen der kamerextrasystolen in gelijken zin gewijzigd werden. Dit blijkt ten duidelijkste uit de figuren 8 en 9, waarin ongeveer op

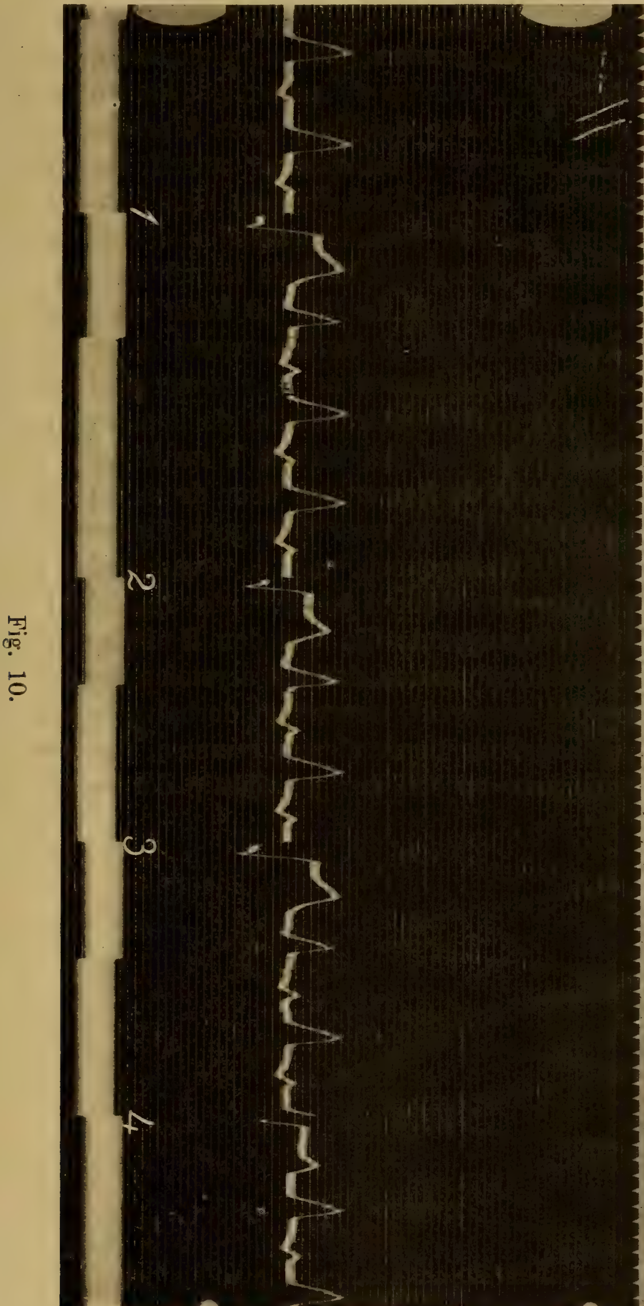


Fig. 10.

hetzelfde tijdstip der kamerperiode bij 3 door extraprikkeling van de basis ventriculi (door stroomlissen) en bij 5 en 7 na extraprikkeling

van den boezem een kamerextrasystole wordt opgewekt. We zien nu den T-uitslag na extraprikkeling van de basis ventriculi ongeveer even groot als na extraprikkeling van den boezem. In het laatste geval wordt de vervroegde kamersystole opgewekt door de „Erregung", die de kamer langs de gewone verbindingssystemen bereikt. Het tijdstip der kamerperiode, waarop de vervroegde kamersystole aanvangt, is derhalve voor de grootte der T-uitslagen bepalend, niet de plaats, waar de prikkel aangrijpt. Het spreekt vanzelf, dat dit laatste niet geldt, wanneer een extraprikkel de punt treft. Maar ook hier verandert de T-uitslag van de kamerextrasystole des te sterker in positieven zin, naarmate de extraprikkel de kamer op een vroeger tijdstip der kamerperiode treft. In Fig. 10 komt dit duidelijk uit. Bij 1 en 3 treft de extraprikkel de kamerpunt op een vroeg tijdstip van de kamerperiode. Er komen nu zeer groote positieve T-uitslagen te voorschijn. Bij 2 treft de extraprikkel de kamerpunt op een later tijdstip. Dientengevolge is de positieve T nu kleiner. Als bij 4 op een nog later tijdstip de kamerpunt door de extraprikkel getroffen wordt, is de positieve T nog weer belangrijk kleiner. Bij 4 was de basisnegativiteit reeds begonnen, als de extraprikkel inviel en de snaar naar en over den 0-stand terugvoerde. Het blijkt dus, dat de kamerpunt in de opstijgende lijn van den R-uitslag prikkelbaar is.

In de kamerelectrogrammen der extrasystolen na extraprikkeling van de kamerpunt opgewekt, overweegt derhalve de basisnegativiteit des te meer in het einde dezer electrogrammen, naarmate de extraprikkel de kamerpunt op een vroeger tijdstip der kamerperiode treft.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N°. 152*a* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: P. G. CATH en H. KAMERLINGH ONNES: „*Over het meten van lage temperaturen. XXVII. Dampspanningen van waterstof in de nabijheid van het kookpunt en tusschen het kookpunt en de kritische temperatuur*".

§ 1. *Inleiding.* Nu wij in den waterstofdampcryostaat[1]) het middel verkregen hadden om temperaturen tusschen het kookpunt van waterstof en het smeltpunt van zuurstof geruimen tijd standvastig te houden, hebben wij ook de lang beoogde bepaling van de dampspanning van waterstof boven het kookpunt kunnen verrichten. Ons onderzoek hieromtrent sloot aan bij de bepaling van het kritisch punt van waterstof en strekt zich uit tot dit punt. Een paar van onze uitkomsten, die in de onmiddellijke nabijheid van de kritische temperatuur vallen, zijn dan ook reeds in de daarop betrekking hebbende mededeeling gepubliceerd[2]).

Ten einde aansluiting te verkrijgen bij de metingen van KAMERLINGH ONNES en KEESOM over de dampspanning beneden het kookpunt zijn eenige bepalingen in de nabijheid van het kookpunt verricht met behulp van den ook door de genoemde waarnemers gebruikten cryostaat met vloeibare waterstof en van de door hen gebruikte dampspanningstoestellen.

De overeenstemming is, gelijk wij in § 5 zullen zien, bij het kookpunt van waterstof niet zoo goed als wij door de inrichting der metingen in beide gevallen meenden te mogen verwachten, zoodat een nieuw onderzoek, om het kookpunt van waterstof met de noodige nauwkeurigheid vast te stellen, zeer gewenscht blijft.

§ 2. *De heliumthermometer.* Voor deze metingen maken wij gebruik van een nieuwen gasthermometer. In hoofdzaak herinnert

---

[1]) H. KAMERLINGH ONNES, Meded. N°. 151*a*. Zitt.versl. 24 Febr. 1917.

[2]) H. KAMERLINGH ONNES, C. A. CROMMELIN en P. G. CATH, Meded. N°. 151*c*. Zitt.versl. 26 Mei 1917. De mededeeling, die ons thans bezig houdt, hebben wij opgenomen in de reeks „Over het meten van lage temperaturen", daar zij onmiddellijk aansluit aan Meded. XXIII uit die reeks. Zij houdt echter evenzeer verband met de reeks van „Isothermen van tweeatomige stoffen enz.", waarvan de zooeven aangehaalde N°. XIX vormt.

bij aan het laatstelijk door KAMERLINGH ONNES en HOLST [1]) gebruikte type. Daaraan zijn de verbeteringen aangebracht, die in het bijzonder voor den thermometer voor het meten van de met vloeibaar Helium te verkrijgen temperaturen doeltreffend bevonden waren, [2]) alsmede andere welke de ervaring bij verschillende metingen in het laboratorium aan de hand had gedaan. Tot de laatste behoort dat thans het naar het thermometerreservoir toegekeerde been van den manometer, het instelbeen, en het van het thermometerreservoir afgekeerde been niet meer door een caoutchoucslang, maar door een glazen buis verbonden zijn, [3]) hetgeen medebrengt dat het instellen van het kwik (door kraan $K\Theta_1$ en $K\Theta_5$, fig. 3) met behulp van een met tusschenvoeging van een luchtvanger (bij kraan $K\Theta_{16}$) aan deze buis door een caoutchoucslang verbonden kwikpeer D verkregen wordt.[4]) Een en ander is aangegeven in fig. 1, die een overzicht van het thermometerapparaat geeft en die nu in plaats komt van Pl. I van Meded. N°. 95*e*, en in fig. 3, die schematisch de inrichting der toestellen voor ons onderzoek omtrent de dampspanning van waterstof boven het kookpunt aangeeft; bij raadpleging van de boven aangehaalde Mededeelingen behoeven fig. 1 en, wat den thermometer betreft, fig. 3, wel weinig nadere toelichting. [5])

Bij drukkingen boven en beneden één atmosfeer wordt thans het

---

[1]) Comm. N°. 141*a* Zitt.versl. Mei 1914. Dit type wordt het eerst in Meded. N°. 27 Zitt.versl. Mei 1896 als model *b* beschreven. Het werd door KAMERLINGH ONNES en BOUDIN Comm. N°. 60 Zitt.versl. Juni 1900 en later, slechts weinig gewijzigd, door KAMERLINGH ONNES en BRAAK Comm. N°. 95*e* Zitt.versl. Oct. 1906 gebruikt. In de aangehaalde mededeelingen zijn de bijzonderheden van de inrichting vermeld. Bij het samenvoegen der teekeningen uit Mededd. N°. 27, 60 en 95*e* lette men er op, dat reeds voor Meded. N°. 60 in plaats van *m* fig. 1 Pl. II. Meded. N°. 27 ten dienste van de vulling een kraan als $K''\Theta_7$ op fig. 3 van de mededeeling, die ons thans bezig houdt, was aangebracht (zie Med. N°. 60 Zitt.versl. Juni 1900, § 21 einde).

[2]) Meded. N°. 119 Zitt.versl. Febr. 1911 en Meded. N°. 124*b*. Zitt.versl. Dec. 1911.

[3]) Het drukverschil tusschen binnen- en buitenzijde van de slang bedraagt bij het meten van de temperaturen, die met vloeibare waterstof verkregen worden, ongeveer 1 atmosfeer en op den duur laat dan de caoutchoucslang, ook wanneer zij voor hoog vacuum bestemd en van goede kwaliteit is, lucht door. Verder wordt het kwik op den duur verontreinigd, behandeling met natronloog helpt daartegen niet afdoende. En eindelijk kan door elastische nawerking het instellen op een bepaalden druk bemoeilijkt worden.

[4]) Is de instelling gereed, zoo wordt $K\Theta_5$ gesloten. Verdere kleine veranderingen in de instelling geschieden als in Meded. N°. 124*b* met de daarvoor aangebrachte stelschroef (zie fig. 1).

[5]) De letters in fig. 3 zijn dezelfde als bij de vorige mededeelingen; gewijzigde deelen zijn met een accent of een accent meer aangegeven.

Fig. 1.

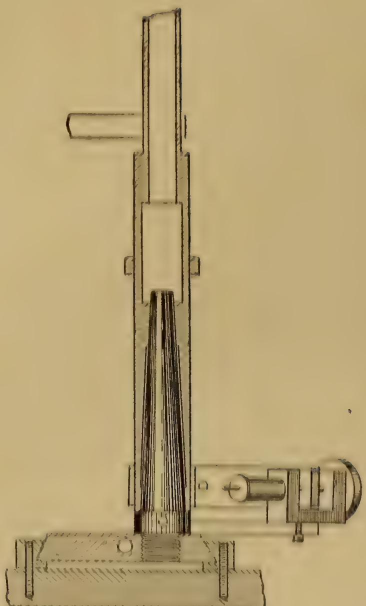


Fig. 2.

kwikniveau in eenzelfde buis $l'a_1$ afgelezen.[1]) Door kraan $K\Theta_8$ kan

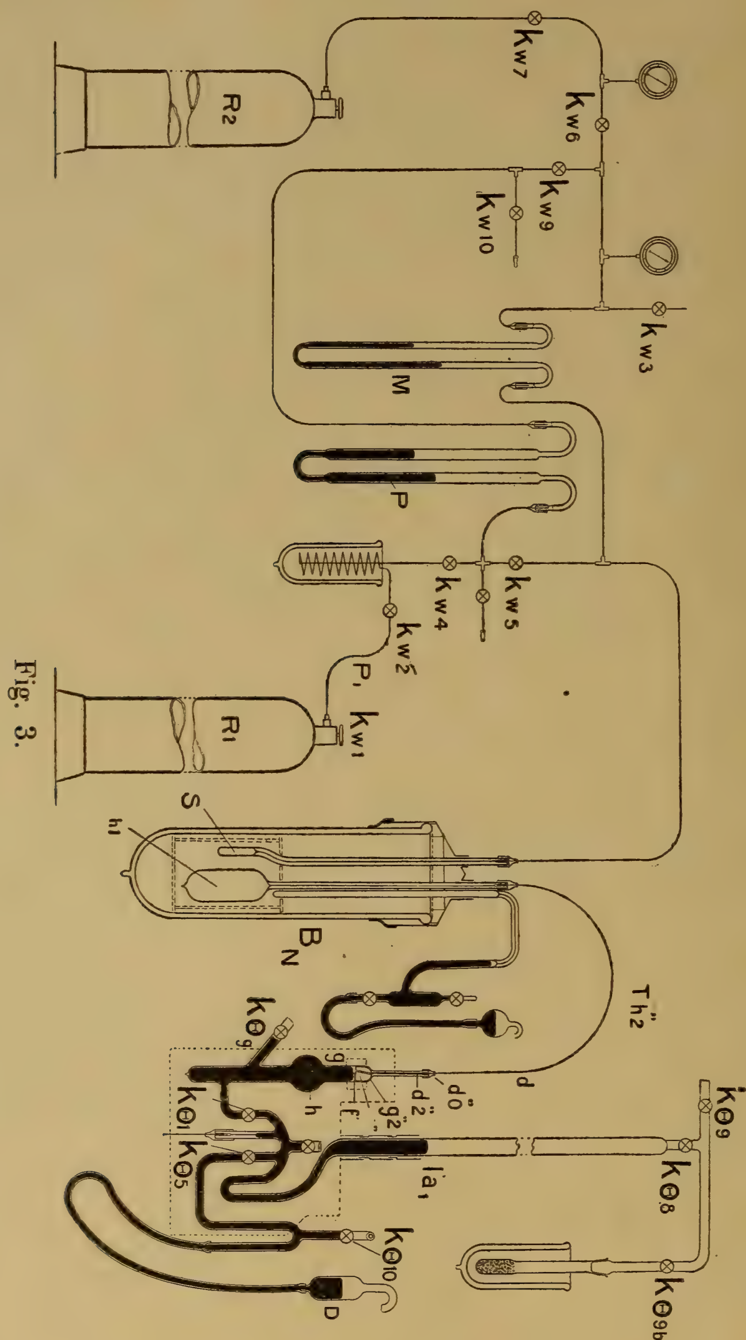


Fig. 3.

---

[1]) Toen het vroegere model, laatstelijk gebruikt (Meded. N°. 141 Zitt.versl. Mei 1914), ingericht werd, kon men nog niet zoo zeker als thans voor het verkrijgen van een nagenoeg volkomen vacuum zorg dragen.

boven $l'a_1$ een luchtledig gemaakt worden, dat met behulp van Dewar's in vloeibare lucht afgekoelde kool bij $K\Theta_8$ en $K\Theta_{9b}$ open en $K\Theta_9$ gesloten onderhouden wordt. Voor het aflezen van drukkingen boven een atmosfeer wordt $K\Theta_8$ op dezelfde wijze als bij het vroegere model met een barometer en ruimte van standvastigen en nagenoeg atmosferischen druk verbonden. (Zie fig. 1).

Bij de verbinding van het instelbeen van den manometer [1]) met de thermometercapillair is thans op dezelfde wijze als dit bij den laatsten thermometer voor heliumtemperaturen (verg. Meded. N°. 124*b*) geschiedde, het gebruik van kit geheel vermeden. Bij het vroegere model had de kit tusschen het stalen dopje en het glas blijkbaar steeds aanleiding tot absorptie gegeven en daardoor tot verandering van den vriespuntsdruk van den thermometer. [2])

Bij de op de thans gevolgde wijze ingerichte thermometers hebben wij geen verandering van den vriespuntsdruk kunnen vinden, die niet mag worden geacht binnen de grenzen van nauwkeurigheid der bepalingen (waarschijnlijke fout 0,02 mm) te vallen.

Het instelbeen gaat boven de instelruimte half bolvormig toegeblazen (g_2'' fig. 3) in een capillair σ_2'' over, waaraan de stalen verbindingscapillair Th_2'' volgens de bij het construeeren van vele toestellen in het laboratorium gevolgde methode van Cailletet is vastgesoldeerd. [3]) Om de schadelijke ruimte zoo klein mogelijk te maken is het doorboorde stalen instelblokje e'' van Meded. No. 124*b* thans in de halfbolvormige ruimte g_2'' ingeslepen. [4])

---

[1]) Als vroeger is er beneden de instelruimte een verwijding *b* aangebracht, ten einde bij gewonen druk te kunnen vullen en dan door opdrijven van het kwik tot dicht bij de instelspits den vriespuntsdruk van den thermometer tot dien van den internationalen thermometer, 1000 mm, op te voeren. Een merkteeken op het instelbeen maakt het mogelijk vrij nauwkeurig de gewenschte vulling bij gewone temperatuur en druk te verkrijgen.

[2]) In het geval van Meded. N⁰. 95*e* bedroeg deze 0,61 in 19 maanden en in een ander geval 0,18 in 4 maanden. Chappuis vond bij zijn thermometer 0.1 mm. in 3 maanden.

[3]) Op het geplatineerde einde van de glazen capillair wordt electrolytisch een laagje koper neergeslagen. Hierover wordt het koperen dopje gesoldeerd, waarin de stalen capillair reeds gesoldeerd is. Als soldeermiddel voor de verbinding van het koperen dopje met de glazen capillair gebruikten wij in dit geval Wood's metaal.

[4]) Het blokje wordt van onderen op in de instelruimte gebracht. De verlengbuis, die daartoe dient, wordt, nadat het blokje op zijn plaats gebracht is op de wijze, die uit figg. 1 en 3 is op te maken, dicht gesmolten. Bij den thermometer voor helium-temperaturen kon het inbrengen met behulp van een slijpstuk geschieden (zie fig. 3 Meded. N⁰. 124*b*).

Het blokje wordt met een zeer kleine hoeveelheid lak, waaruit van te voren in het luchtledig aan vloeibare lucht de dampen afgedistilleerd zijn, op zijn plaats aan het glas vastgehecht. Het benedenvlak ervan is loodrecht op de buis afgeslepen. Het draagt een spits van 0,75 mm. lengte.

Voor het vervaardigen van het instelbeen is een buis uitgezocht in voldoende mate vrij van optische fouten, om geen verschil in de instelling te geven, wanneer een kathetometer op de instelspits *f* gericht en de buis werd aangebracht of weggenomen. Het stalen blokje is zoo lang genomen als noodig is, om er zeker van te zijn, dat de buis ter plaatse waar ingesteld wordt, door de verhitting bij het aanblazen van de capillair niet beschadigd wordt.

Om de gelijkmatigheid van temperatuur van het kwik in de *U*-buis van den manometer te verzekeren — een voorwaarde wederom van groote nauwkeurigheid — is het glaswerk van den thermometer, dat kwik bevat, nu zoo geconstrueerd [1]), dat het gemakkelijk nadat de thermometer aan zijn draagstuk is bevestigd, door een gesloten [2]) koperen kastje omhuld kan worden. (Zie fig. 1). Ter hoogte van de instelruimte bevindt zich een verlichtings- en een afleesspleet. De verlichtingsspleet is door een glasvenster gesloten. In de afleesspleet met schuif kan een dun planparallel glasvenster aangebracht worden. De opstijgende manometerbuis voorziet men met een koperen omhulsel, dat het kastje voortzet, door in elkaar passende stukken

---

[1]) Bij den thermometer voor heliumtemperaturen, waar het op het meten van zeer kleine drukverschillen aankwam, was reeds een dergelijke dichtgeplakte kartonnen kast, waarbinnen koperen schermen waren aangebracht, geimproviseerd. Het verschil in de aanwijzingen van twee op verschillende plaatsen in de kast gebrachte thermometers bleef thans beneden 0,05 graad. De verandering in een dag bedroeg niet meer dan 0,1 graad.

[2]) De gemakkelijke verplaatsbaarheid van het geheel, welke aan dit type eigen is, heeft het overwegend belang verloren, dat het had, toen het eerste model werd ingericht en het nog zooveel moeilijker was, standvastige lage temperaturen te verkrijgen. Toch levert zij nog groot voordeel, en kon zij bij het nieuwe model behouden worden. Op- en neerschuiven van de instelruimte is overbodig geworden door de bijzondere inrichting voor drukkingen beneden een atmosfeer.

Het in vroegere teekeningen afgebeelde statief is door een doelmatiger vervangen. De voet van het statief is met de steltafel, waarop dit opgesteld werd, thans tot een geheel vereenigd. De stang is los van den voet gemaakt, en steunt daarop op de wijze, waarop de tap van een theodolietas in zijn pot rust (zie fig. 2). Deze inrichting is vooral dan doelmatig, wanneer men meerdere thermometers heeft en deze gevuld wenscht te bewaren. Iedere thermometer heeft dan zijn eigen stang, aan welke hij bij het bewaren opgehangen blijft; bij het gebruik plaatst men de stang in den gemeenschappelijken stelvoet.

Om te verkrijgen dat men den kathetometer slechts behoeft te draaien, om de beide beenen van den manometer even scherp er in te krijgen, is de manometer, evenals barometer en standaardmeter, gemonteerd op eene slede, die verschoven kan worden in de richting van de kathetometeras en is de stang, waaraan beide beenen zijn bevestigd, draaibaar om een tap die zich op de slede bevindt. (Voor de fijnere instelling in dezen zie detail fig. 2).

(met scharnieren dichtslaande helften) koperen buis, zoover het kwik reikt, opeen te stapelen.

Het is van bijzonder belang het schadelijk volume nauwkeurig te kennen. [1]) Al de deelen ervan zijn op de reeds vroeger aangegeven wijze gecalibreerd, [2]) terwijl de ruimten bij de soldeerplaatsen van de stalen capillair om de glazen capillair door de afmetingen ervan te meten en te schatten, bekend zijn. Buitendien werd een volumenometrische bepaling ervan verricht door de staalcapillair aan de thermometerzijde dicht te smelten, de instelruimte en de capillair met droge lucht te vullen en partij te trekken van de in noot [2]) genoemde calibratiekraan. [3]) De uitkomsten van directe meting en weging en die door deze volumenometrische bepaling verkregen voor de instelruimte van af een horizontaal vlak door de instelspits tot aan de aansmeltingsplaats van de thermometercapillair, stemmen tot op weinige mm^3 overeen.

De metingen met den thans beschreven thermometer [4]) worden op dezelfde wijze verricht als met de vroegere typen (zie in het bijzonder Meded. N°. 141*a*).

Om de correctie voor de thermometercapillair aan te brengen wordt de wijdere capillair van een hulpthermometer, volgens de methode van Chappuis, naast de thermometercapillair opgesteld.

§ 3. *Toestellen en methode.* Fig. 3 geeft een overzicht van de toestellen tot het bepalen van de dampspanning. In de proefruimte

---

1) Men kan wel is waar op de wijze, waarop Henning, Ann. d. Phys. (4) 40 (1913) p. 635 te werk gaat, de temperatuurmetingen van eene fout, die, gelijk bij zijn metingen het geval was, in de bepaling van de schadelijke ruimte overblijft, bevrijden, door n.l. bij de berekening voor een zeker temperatuurgebied, niet de werkelijke spanningscoefficient te gebruiken, maar de spanningscoefficient, die door berekening met de foutieve waarde van de schadelijke ruimte gevonden wordt, maar het verdient verre de voorkeur dergelijke fouten door een zorgvuldige bepaling van het schadelijk volume, dat trouwens geen bijzondere moeilijkheden biedt, te voorkomen.

2) De ruimte tusschen een horizontaal vlak gelegd door de instelspits en het oppervlak van den kwikmeniscus werd bepaald volgens de formules van Lohnstein en van Scheel en Heuse.

Om de doorsnede van de instelruimte in het bijzonder op de instelplaats te bepalen, werd tijdelijk aan het benedendeel van de instelbuis een glazen kraan aangeblazen.

3) De staalcapillair was hierbij, om zeker van de temperatuur te zijn, door een koperen buis omhuld.

4) De gegevens ervan zijn: Inhoud thermometerreservoir 108,31 cm^3; volume glazen capillair 0,040 cm^3; schadelijk volume 0,767 $\pm$ 0,003 cm^3; diameter manometerbuis 1,473 cm. Volumeverandering van het reservoir voor 1 atm. drukverandering 0.0051 cm^3.

binnen het vacuumglas B_N van den waterstofdampcryostaat bevindt zich naast den heliumthermometer van § 2 en de bijbehoorende hulpcapillair van CHAPPUIS het reservoirtje S, dat dient om de gecondenseerde waterstof op te nemen en waarvan het volume bekend is.[1]) In het hoogdrukreservoir R_1 bevindt zich de door distillatie verkregen zuivere waterstof. Een voldoende hoeveelheid ervan kan door middel van de pipet P_1 (tusschen de kranen K_{W_1} en K_{W_2}) worden overgebracht in het gecalibreerde been (in de teekening het rechtsche) van de halverwege met kwik gevulde persbuis P en parallel te schakelen een differentiaalmanometer M. Het door toelating van waterstof veranderde drukevenwicht herstelt men met behulp van lucht, die zich onder hoogen druk in den voorraadcylinder R_2 bevindt. Geleidelijk wordt zoo de druk in het dampspanningstoestel opgevoerd tot den evenwichtsdruk tusschen vloeistof en damp, behoorende bij de temperatuur in den cryostaat. Men sluit dan K_{W_4} en brengt uit P een bekende hoeveelheid van het gas in de persbuis als vloeistof in S over. [2])

S is gecalibreerd. Nadat de bekende hoeveelheid waterstof is toegevoegd en K_{W_5} gesloten, wordt gewacht totdat blijkens aanwijzing van den differentiaalmanometer M het door de adiabatische compressie van het gas gestoorde temperatuurevenwicht hersteld is. Is dan tevens de temperatuur in den cryostaat, waarvan het verloop met behulp van twee platinaweerstanden gecontroleerd wordt, standvastig, dan kan met de drukmetingen een aanvang worden gemaakt. Daartoe wordt langs Kb_3 de luchtzijde van den differentiaalmanometer in verbinding gebracht met den open standaardmanometer van het laboratorium (Meded. No. 44). Tegelijk met de bepaling van de drukkingen in deze toestellen worden een of meer metingen met den gasthermometer verricht. Voor een reeks temperaturen werden op de beschreven wijze bepalingen verricht, in enkele gevallen werd daarbij bovendien bij eenzelfde temperatuur met verschillende hoeveelheden vloeistof gemeten, teneinde na te gaan of de evenwichtsdrukken bij weinig en bij veel vloeistof in het dampspanningsbolletje S bij eene zelfde temperatuur dezelfde zijn, gelijk bij een gelijkmatige verdeeling van de temperatuur en bij zuiver gas het geval moet zijn.

(*Wordt vervolgd*).

---

[1]) Voor den cryostaat en de opstelling van de toestellen daarin alsmede voor de temperatuurregeling verwijzen wij naar fig. 1 van Meded. N°. 151*a*.

De hulpcapillair van CHAPPUIS is daarin ter vereenvoudiging niet opgenomen.

[2]) Het rechterbeen van de persbuis P is, om dit mogelijk te maken, gecalibreerd. De dichtheid van de waterstof ontleenen wij aan een schatting met behulp van de wet van den rechtlijnigen diameter uit de gegevens van Meded. N°. 137*a* en Meded. N°. 151*c*.

Natuurkunde. — De Heer H. KAMERLINGH ONNES biedt een mededeeling aan van den Heer P. G. CATH: *„Verklaring van de afwijkingen van de correcties van den waterstofthermometer tot de absolute schaal van de vergelijking van* BERTHELOT *door de quantentheorie"*.

Natuurkunde. — De Heer H. KAMERLINGH ONNES biedt eene mededeeling aan van den Heer P. G. CATH: *„Dampspanningen van zuurstof en stikstof*.

Natuurkunde. — De Heer H. KAMERLINGH ONNES biedt mede namens den Heer P. G. CATH eene mededeeling aan over: *„Dampspanningen van neon"*.

Natuurkunde. — De Heer H. KAMERLINGH ONNES biedt mede namens den Heer P. G. CATH eene mededeeling aan over: *„Vergelijking van den helium-, argon-, neon-, en stikstof- zuurstofthermometer met den waterstofthermometer. Viriaalcoëfficienten van deze gassen beneden 0° C.*

Natuurkunde. — De Heer H. KAMERLINGH ONNES biedt mede namens de Heeren P. G. CATH en J. M. BURGERS eene mededeeling aan over: *„Vergelijking van den platina- en den goudweerstandsthermometer met den heliumthermometer"*.

Wiskunde. — De Heer CARDINAAL biedt eene mededeeling aan van den Heer J. A. SCHOUTEN: *„Over de direkte analyses der lineaire grootheden bij de rotationeele groep in drie en vier grondvariabelen."*

(Deze mededeelingen zullen in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen).

Voor de bibliotheek worden de volgende werken ten geschenke aangeboden:

1. door den Heer C. WINKLER een exemplaar van zijn *„Handboek der neurologie"*. (Eerste gedeelte, Deel I).

2. door den Heer F. M. JAEGER een exemplaar der dissertatie van den Heer H. C. GERMS: *„De thermische analyse van loodsulfaat, — chromaat, — molybdaat en — wolframaat en van hunne binaire combinaties*; en een exemplaar der dissertatie van den Heer B. KAPMA: *„Onderzoekingen over het geleidingsvermogen van elektrolyten bij hooge temperaturen"*.

3. door den Heer HENDRIK DE VRIES een exemplaar der dissertatie van den Heer J. TEIXEIRA DE MATTHOS: *„Over satellietruimten en eenige toepassingen op satellietoppervlakken"*.

4. door den Heer I. K. A. WERTHEIM SALOMONSON een exemplaar der dissertatie van den Heer J. W. F. JANSEN: *„Over Röntgenologisch schedelonderzoek"*.

De vergadering wordt gesloten.

(25 October 1917)

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING VAN ZATERDAG 29 SEPTEMBER 1917.

DEEL XXVI.

N°. 3.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1. Bericht van de Heeren J. C. KLUYVER, I. K. A. WERTHEIM SALOMONSON en H. E. J. G. DU BOIS, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2. Kennisgeving van het overlijden op 15 Juni 1917 van het buitenlandsch lid der Afdeeling, den Heer Dr. F. R. HELMERT, in leven Directeur van het Kon. Pruisische geodetische Instituut te

Potsdam en van het Centraalbureau der Internationale aardmeting.

Deze kennisgeving werd met een brief van rouwbeklag beantwoord.

De Voorzitter wijdt een woord van hulde aan de nagedachtenis van den overledene en brengt diens wetenschappelijke verdiensten in herinnering.

Natuurkunde. — De Heer J. P. Kuenen brengt mede namens den Heer H. Kamerlingh Onnes het volgende rapport uit:

De ons in handen gestelde verhandeling van Prof. A. P. Mathews getiteld: "The true value of *a* of van der Waals' equation and the nature of cohesion" is geschreven naar aanleiding van een mededeeling van Dr. J. J. van Laar in Deel 18 der Proceedings p. 1235 (vertaald naar Verslagen Deel 24 p. 1300), welke tot titel draagt: "On the validity of Mathews' so-called Valency Law". De schrijver komt op tegen de wijze, waarop Dr. van Laar zijn vroegere publicaties heeft besproken, en deelt verder een groot aantal gegevens mede ter bevestiging van de betrekkingen, welke hij heeft opgesteld.

Ofschoon wij de inzichten van den Schrijver niet in alle opzichten deelen, meenen wij, dat zijn werk als serieus wetenschappelijk te beschouwen is, en nu dit in de Verslagen en Proceedings op in het oog vallende wijze in een afzonderlijke verhandeling aan een opzettelijke, als vernietigend bedoelde kritiek onderworpen is, mag aan den schrijver de gelegenheid, welke hij zoekt om zich te verweren, niet worden geweigerd.

Het zou zonder twijfel het meest met de bedoeling van den schrijver strooken, indien de verhandeling terzelfder plaatse verscheen als de mededeeling, waarop zij als antwoord moet dienen. Maar daartegen verzet zich haar omvang, die ongeveer vier vel zal bedragen. Het is zeker om die reden, dat zij door het Bestuur reeds bij voorbaat beschouwd is als een mogelijke bijdrage voor onze Verhandelingen, zooals blijkt uit de benoeming van een Commissie van advies.

Wat dit bezwaar betreft, zou er op gewezen kunnen worden, dat de verhandeling in het Engelsch geschreven is en als zoodanig in de Proceedings zou kunnen worden opgenomen, zonder dat het noodig zou zijn haar ook nog in de Verslagen te doen verschijnen, zoodat ze slechts éénmaal zou behoeven te worden gedrukt en bovendien geen kosten voor vertaling zou medebrengen. Maar op deze overweging willen wij niet aandringen.

Wij zouden meenen, dat met een kortere verhandeling het doel,

dat de schrijver zich stelt, ook wel te bereiken zou zijn, maar onderhandeling met den schrijver over inkorting of gedeeltelijke publicatie zou een zeer langdurig uitstel tengevolge hebben, wat ook daarom moet worden voorkomen, omdat de schrijver tegelijkertijd een andere verhandeling over hetzelfde onderwerp bij een Amerikaansch tijdschrift heeft ingestuurd, welke dus waarschijnlijk spoedig verschijnen zal.

Het zou voor uw Commissie niet onmogelijk zijn om uit de verhandeling bepaalde gedeelten uit te lichten en deze met enkele korte bijschriften ter verkrijging van een goed verband tot één geheel beneden het maximum van één vel te vereenigen, maar wij betwijfelen of de Akademie zich zonder machtiging van den schrijver een dergelijke behandeling van een ingezonden stuk mag veroorloven.

Waar dus eenerzijds een bekorting van de verhandeling en anderzijds de opneming in de Proceedings als buitengesloten te beschouwen zijn, meenen wij te moeten adviseeren het ons aangeboden geschrift in de Verhandelingen op te nemen.

H. Kamerlingh Onnes.
J. P. Kuenen.

De Vergadering hecht hare goedkeuring aan de conclusie om de verhandeling op te nemen in de Werken der Akademie.

Aan den Heer Mathews zal van dit besluit kennisgegeven worden.

Natuurkunde. — De Heer ZEEMAN doet eene mededeeling over: „*Enkele proeven over de zwaartekracht. De trage en de zware massa van kristallen en radioactieve stoffen.*”

1. Door EINSTEIN's theorie der zwaartekracht zijn onze ideeën over de gravitatie zoozeer veranderd geworden dat vragen, die vroegere theorieën deden oprijzen nu niet meer gesteld worden of althans in een ander verband. Er is geen plaats meer voor een aanschouwelijk beeld van de werking der aantrekkingskracht tusschen twee lichamen, en men moet dan ook tot oudere theorieën teruggaan om het vermoeden te rechtvaardigen, dat de structuur van de lichamen invloed kan hebben op hun onderlinge aantrekking. De voortplantingssnelheid van het licht, het geleidingsvermogen voor de warmte, de diëlectrische constructie hangen in kristallen van de richting af en zoo zou ook de verdeeling der krachtlijnen van de zwaartekracht in verschillende richting verschillend kunnen zijn.

A. S. MACKENZIE [1]) in Amerika en POYNTING met GRAY [2]) zochten naar een invloed van de richting op de gravitatiewerking.

MACKENZIE bewees met een apparaat, zooals BOYS in zijne bekende onderzoekingen over de gravitatieconstante bezigde, dat voor kalkspaath in verschillende richtingen het verschil in aantrekking kleiner dan $\frac{1}{200}$ van de geheele aantrekking is.

POYNTING en GRAY stelden vast dat de aantrekking tusschen twee kwartsbollen, waarvan de assen evenwijdig loopen minder dan $\frac{1}{16000}$ verschilt van de aantrekking dier bollen, wanneer de assen loodrecht op elkaar staan.

In een onderzoek van KREICHGAUER [3]) werd nagegaan of azijnzuurnatrium in vloeibaren (oververzadigden) toestand na het kristalliseeren zijn gewicht veranderd had. Het bleek dat de verandering kleiner dan $\frac{1}{2} \cdot 10^{-7}$ van het geheele gewicht moest zijn.

Bij dit onderzoek van KREICHGAUER liggen de assen der verschillende kristallen dooreen en de uitkomst kan nog het resultaat zijn van de samenwerking van gelijke positieve en negatieve verschillen.

---

[1]) Physical Review **2**. 321. 1895.

[2]) Philosophical Transactions. A. **192**. 245. 1899.

[3]) KREICHGAUER. Verhandl. Berliner Physik. Ges. **10**. 13. 1892.

2. *Wegingen van kwartsbollen in verschillende standen.*

Wegingen van kristallen bij verschillende orienteering ontbraken echter nog. Voor enkele jaren besloot ik deze leemte aan te vullen, maar de uitkomsten worden eerst thans in verband met verwante proeven meegedeeld. Met verschillende kristallen werden wegingen verricht, maar de grootste nauwkeurigheid werd verkregen bij vergelijking der gewichten van twee kwartsbollen van 42 mm. middellijn en elk van omstreeks 217 g. gewicht. Elke bol was in een nieuwzilveren ring gevat en draaibaar om een horizontale as, waarvan de einden rustten op de stangetjes, die de schalen der balans dragen. Daar de bollen bijna even zwaar wogen, was het alleen noodig het gewichtsverschil der bollen ongeveer op te heffen. De optische assen der bollen werden rechts en links afwisselend horizontaal en verticaal geplaatst, door middel van eene eenvoudige inrichting, *zonder dat de kast van de balans geopend behoefde te worden.*

Uit 15 afzonderlijke waarnemingsreeksen bleek dat het *dubbele* effect kleiner moest zijn dan 0.01 mg. op 127 g. of beneden $\frac{1}{13000000}$ van het geheele gewicht.

Aan Mej. C. M. PEEREBOOM, phil. nat. cand., die aan dit onderzoek heeft deelgenomen, en vele wegingen heeft verricht, betuig ik gaarne mijn dank.

Proeven met de wringbalans.

3. Door middel van de gewone balans kan de gelijkheid van twee gewichten geconstateerd worden. In hoeverre of aan gelijke gewichten ook gelijke massa's, in den zin der mechanica, beantwoorden, kan slechts door proeven worden uitgemaakt. Een ruwe proef, in bevestigenden zin, is het even snel vallen der lichamen. Veel grooter nauwkeurigheid laten de slingerproeven (vallen in een cirkel) van NEWTON toe. Slingers van denzelfden vorm en lengte en van geheel verschillende samenstelling hebben gelijken slingertijd. NEWTON [1]) kon dit in zijn fundamenteele proeven met een nauwkeurigheid van 1 op 1000 vaststellen en met die nauwkeurigheid kon dus op een zelfde plaats het gewicht evenredig aan de massa worden gesteld. BESSEL [2]) heeft de methode van NEWTON verfijnd, en komt tot de conclusie dat een verschil in aantrekking, welke verschillende lichamen ondervinden, minder dan $\frac{1}{60.000}$ van de geheele aantrekking moet bedragen.

Heel wat verder is VON EÖTVÖS gekomen met de torsie-balans van CAVENDISH, die door hem, na vele jaren van voortgezette, zeer verfijnde

1) NEWTON. Principia.

2) BESSEL. Abh. Berliner Akademie. 1830.

studiën over de lokale variaties der zwaartekracht, tot groote volkomenheid is gebracht en ook op het nu behandelde probleem is toegepast. [1]) De kracht, die op een lichaam aan het oppervlak der aarde inwerkt is de resultante van twee krachten: de aantrekking der aarde en de centrifugaalkracht. De richting der resultante is van deze twee componenten afhankelijk. Op een bepaald punt der aarde is de centrifugaalkracht loodrecht op de aardas naar buiten gericht en afhankelijk van de zware massa. Ware nu bij verschillende stoffen van gelijke trage massa de aantrekkingskracht verschillend, dan zou de resulteerende kracht bij die stoffen verschillende richting hebben en zou er een koppel moeten werken op een torsiebalans, waarvan de balk loodrecht op een meridiaan staat en aan de einden verschillende stoffen draagt.

Von Eötvös bezigt een torsiebalans met een balk van 25—50 cm., opgehangen aan een platinadraad van 0,04 mm. dikte, en belast met verschillende lichamen alle van 30 g. De balk wordt loodrecht op den meridiaan geplaatst en met een spiegelaflezing nauwkeurig zijn stand ten opzichte van de kast van het instrument bepaald. Balk met kast worden vervolgens 180° gedraaid, zoodat het lichaam dat eerst aan den oostkant hangt, nu aan den westkant komt te hangen. De ligging van den balk t.o.v. het instrument wordt dan weder afgelezen. Een effect van den boven aangegeven aard zou een torsie van den ophangdraad moeten teweegbrengen. Er werd echter met een messingbol aan den eenen kant, met glas, kurk of antimoniet kristallen aan den anderen kant van den balk geen effect waargenomen. Een verschil in gewicht van verschillende lichamen van gelijke massa's, moet bij messing, glas, antimoniet en kurk zeker kleiner dan een twintigmillioenste, bij lucht en messing kleiner dan één honderdduizendste zijn.

4. Het verrassende feit van de gelijkwaardigheid van trage en zware massa, de afspiegeling van het nauwe verband tusschen de traagheids- en de gravitatie-verschijnselen is van fundamenteele beteekenis voor Einstein's theorie der zwaartekracht. Een theorie die alleen mogelijk wordt gemaakt wegens het bestaan van een krachtenveld dat aan alle lichamen dezelfde versnelling kan geven, en waarin een gravitatieveld door verandering van het coördinaten systeem „ontstaan" kan. [2])

Het genoemde feit verdient dus in alle richtingen op de proef te worden gesteld. In twee richtingen heb ik getracht het werk van

[1]) v. Eötvös. Ann. d. Phys. **59**. 354 1897, in het bijzonder p. 372—373, en Mathem. u. Naturw Berichten aus Ungarn. **8**. 64. 1891.

[2]) Einstein. Ann. d. Phys. **49**. 769. 1916.

v. Eötvös uit te breiden n.l.: door het onderzoek van *georienteerde* kristallen en van radioactieve stoffen. Verder hoopte ik in elk geval door het aanbrengen van enkele veranderingen de onafhankelijkheid van mijne resultaten te bevorderen.

Een onderzoek van kristallen scheen mij interessant omdat v. Eötvös wel antimoniet heeft onderzocht, maar niet mededeelt of op een bepaalde oriënteering was gelet. En nu zou juist een oriënteering ten opzichte van de verticaal van belang kunnen zijn. Een onderzoek met radioactieve stoffen verricht is van belang omdat wij daardoor een experimenteele toetsing van de stelling, dat energie massa heeft, uitvoeren. Wij weten dat als ΔE een verandering van de energie van een lichaam voorstelt, c de snelheid van het licht is, aan ΔE een verandering Δm van de trage massa beantwoordt, die door de formule $\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2}$ wordt uitgedrukt. Daar c^2 zoo groot is, kunnen wij met de ons ter beschikking staande middelen alleen uiterst kleine veranderingen van de trage massa bereiken. Wij kunnen niet hopen de veranderingen der massa door de temperatuur of door chemische werkingen ooit te kunnen vaststellen.

Bij de radioactieve stoffen is de zaak anders. De processen die zich daarin afspelen brengen veel grootere energie-veranderingen teweeg dan bij de chemische omzettingen optreden. Bij de omzetting van uranium in lood en helium moet een energie vermindering plaats hebben. Reeds voor eenige der daarbij te doorloopen omzettingen, n.l. die, welke van radium naar radium F voeren, is de uitgezonden energie zeer groot. Voor 1 gram radium bedraagt de bedoelde energie $3{,}7 \times 10^9$ calorieën. [1])

De massa verandering die daaraan beantwoordt, wordt dus $\frac{3{,}7 \times 10^9 \times 4{,}18 \times 10^7}{9 \times 10^{20}}$ of omstreeks $0{,}6 \times 10^{-4}\,g$ per gram.

Indien nu deze energie wel massa maar geen gewicht heeft, dan zou men met slingers met lood, helium, uranium verschillen van meer dan een tienduizendste in de versnelling der zwaartekracht moeten vinden.

J. J. Thomson heeft reeds jaren geleden dezen gedachtengang aangegeven en met een slinger, waarvan de bol van radium was, proeven genomen. Er kon echter slechts eene kleine nauwkeurigheid worden bereikt, daar de hoeveelheid radium zeer gering was. Later heeft Southerns [2]) in Thomson's laboratorium, proeven genomen met

[1]) Rutherford. Radioactive Substances. p. 582.

[2]) Southerns. Determination of the ratio of mass to weight for a radioactive substance, Proc. Royal. Soc. London, A. **84**, 325. 1910.

slingers met uraniumoxyde en loodoxyde. Hij kwam tot de conclusie dat de verhouding van massa en gewicht bij uraniumoxyde en bij loodoxyde niet meer dan 1 deel in 200.000 verschilt.

Indien de energie dus massa heeft, heeft zij naar evenredigheid gewicht, binnen de grenzen der waarnemingsfouten. Nu men die grenzen nauwer kan maken door proeven met de torsiebalans, was daarin een reden gelegen om de radioactieve stoffen te onderzoeken.

5. *Eigen proeven.* Mijne proeven zijn verricht met een apparaat, in principe geheel met dat van v. Eötvös overeenkomend, maar van veel kleiner afmetingen. Terwijl bij v. Eötvös de gewichten aan de draaibalans elk 30 gram wegen, waren die bij mij van omstreeks 1 g. elk. Het balkje met spiegel heeft een gewicht van omstreeks 1,5 g. De middelpunten der cylindrische gewichten liggen ongeveer 10 cm. Door deze geringe gewichten kon ik ook van de voordeelen van dunne kwartsdraden gebruik maken, die trouwens op den tijd dat Eötvös zijn onderzoekingen begon, nog niet bekend waren.

De kwartsdraad in mijn apparaat had bij omstreeks 22 cm. lengte, ongeveer 10 μ dikte. De slingertijd van de balans bedroeg van 350 tot 400 seconden.

De bescherming van de balans tegen warmte- en electrische invloeden geschiedt, evenals bij Eötvös, door dubbele en zelfs driedubbele wanden van messing van ongeveer 3 mm. dikte.

Het werken met een zoo fijngevoelig apparaat als deze draaibalans eischt natuurlijk bijzondere stabiliteit van de omgeving. De opstelling in het Amsterdamsche Laboratorium op de apart gefundeerde peilers bleek geheel onvoldoende te zijn. Er werd daarom besloten tot het construeeren van eene inrichting, waardoor het mogelijk zou worden, het apparaat tegen trillingen te beveiligen en tevens met schaal en afleeskijker zonder schokken om een verticale as 180° te draaien.

Het principe voor deze inrichting is dat, hetwelk door Michelson en Einthoven voor soortgelijke doeleinden is toegepast.

Gaarne betuig ik hier mijn dank aan den Heer W. M. Kok, phil. nat. cand., voor zijn hulp en toewijding, zoowel bij de constructie van bedoeld apparaat, als bij het verder onderzoek.

In hoofdzaak bestaat de inrichting uit een bak van ijzerblik met dikke olie gevuld, waarin een tweede bak drijft. Beide bakken zijn ringvormig, zoodat in het midden een opening vrij blijft, waardoor het mogelijk wordt een toestel aan een verticale as door het middelpunt van den ring op te hangen en op verschillende hoogte te stellen.

Een uitvoerige beschrijving van de gebezigde inrichting zal tot later worden uitgesteld.

Voor trillingen van korte periode en voor het draaien bleek de toestel zeer voldoende.

Daarentegen was de beveiliging die tegen trillingen van langere periode werd verkregen beslist onvoldoende. Proeven met de opgehangen wring-balans leerden dat ook op de meest rustige uren van den nacht, de balk van de balans nimmer tot stilstand kwam. Soms nam de amplitude der schommelingen af, tot bijna 0, om dan echter weer tot 5 mm. te stijgen, afgezien nog van de hinderlijke knikbewegingen van het schaalbeeld. Blijkbaar zijn in den veengrond van Amsterdam, althans op de plaats van het Natuurkundig Laboratorium, trillingen met een periode van 300 of 400 seconden (de periode van de balans) bijna nimmer ontbrekend.

Het was dus hopeloos met de draaibalans in *Amsterdam* te werken en ik besloot daarom dezen zomer de proeven voort te zetten in den kelder van een landhuis te *Huis ter Heide*.

Zeer aangenaam was mijne verrassing, toen ik daar de meest volkomen stabiliteit van de balans kon opmerken. De knikbeweging was geheel afwezig en de schommelingen die de balans vertoonde, wanneer zij uit den evenwichtsstand was gebracht, namen met den tijd in amplitude voortdurend af. Na omstreeks een uur staat het beeld in den kijker volkomen stil. De toestel was in den kelder op een houten tafel op den tegelvloer geplaatst. Hard stampen op den vloer had niet het minste effect.

Natuurlijk was de temperatuur in den kelder zeer constant. Slechts eene storing was in den kelder merkbaar, n.l. eene magnetische van de ijzeren balken van het keldergewelf. Hierdoor werd waarschijnlijk de constante verplaatsing van 0,3 mm. veroorzaakt, waarop later bij de proeven met kwarts zal gewezen worden.

Daar bij de beoogde nauwkeurigheid dit bedrag bij een deel der proeven in aanmerking komt, heb ik den toestel eerst naar een andere plaats in den kelder, waar te verwachten was dat de magnetische storingen geringer zouden zijn, overgebracht.

Vervolgens heb ik echter het apparaat in de vestibule opgesteld. Ook hier was de stabiliteit voortreffelijk, maar de temperatuur natuurlijk minder constant. Er konden verscheidene uitnemende reeksen worden verkregen. Daar deze echter den geheelen dag in beslag namen en de hoofdingang van het huis dan niet te gebruiken was, heb ik deze waarnemingen tot een betrekkelijk gering aantal dagen beperkt.

6. Voor Amsterdam bedraagt de breedte φ 52°,4 en is $g = 981{,}3 \, \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2}$. De hoek α tusschen de aantrekkingskracht der aarde b en de

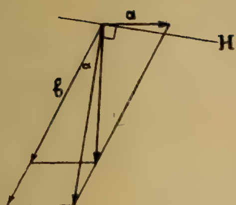


Fig 1.

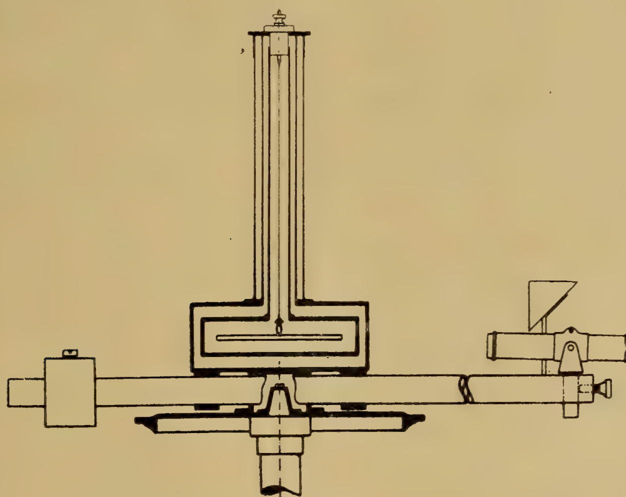
resultante, van aantrekkingskracht en centrifugaalkracht α, wordt $5'42'' = 342''$.

Zooals uit nevenstaande figuur 1 blijkt, is $\alpha = \frac{a \sin \varphi}{b}$ en dus $d\alpha = \frac{a \sin \varphi}{b^2} db = \alpha \frac{db}{b}$, als de aantrekking b met een bedrag db verandert.

De door de verandering in richting, van het bedrag $d\alpha$, op de balans in horizontale richting H werkende kracht is als R de resultante van a en b is, $Rd\alpha$. Ondergaat daarentegen de trage massa eene verandering, dus a eene verandering da, dan is $d\alpha = \frac{da \sin \varphi}{b} = \alpha \frac{da}{a}$.

Is dus het verschil in aantrekking voor verschillende stoffen $\frac{1}{1000000}$ dan wordt $d\alpha = 0{,}000342''$ of in boogmaat $\frac{1}{600000000}$.

Ten einde een idee van de gevoeligheid van den gebezigden toestel te geven en tevens te berekenen welk effect met een aangenomen $d\alpha$ zou worden verkregen, volgen nu eenige nadere opgaven over ons apparaat, waarvan een schets in doorsnede in Fig. 2 is voorgesteld.


Fig. 2.

Proef met kwartsstaafjes elk van gemiddeld 0,888 g. gewicht.
Slingertijd (volledig) balkje met de staafjes 350 sec.
,, (zonder staafjes) 186 sec.
Afstand der middelpunten der staafjes 7,6 cm.
Traagheidsmoment der kwartsstaafjes $K_1 = 2 \times 3{,}8^2 \times 0{,}888 =$ $= 25{,}6$ g. cm².

Traagheids moment balk + staafjes $K = 25{,}6 + 10{,}1 = 35{,}7$ g. cm².

Voor het terugwerkend koppel S volgt uit $S = \frac{4\pi^2\ 35{,}7}{350^2}$ 0,0115 cm² g. sec.$^{-2}$.

De kracht, die een draaiing over een hoek 1 teweeg brengt is dus $0{,}0115/3{,}8 = 3{,}03 \times 10^{-3}$ dyne
$= 3{,}09 \times 10^{-6}$ g.

Afstand schaal tot spiegel = 540 m.m.

Een in den kijker waargenomen verplaatsing van 1 m.m. komt dus overeen met een draaiing van $\frac{1}{2 \times 540}$.

Neemt men bij viseering eerst naar Oost en dan naar West een verschil der instellingen van de balans van 1 m.m. waar, dan veroorzaakt het enkele effect dus een kracht, die beantwoordt aan een hoek van $\frac{1}{4 \times 540}$ of $\frac{3{,}09 \times 10^{-6}}{2160} = 1{,}43 \times 10^{-9}$ g.

De verticale kracht op een staafje is 0,888 g. Is het effect $\frac{1}{1000000}$ dan is dus (zie boven) $Rda = \frac{0{,}888}{6} 10^{-8} = 1{,}44 \times 10^{-9}$ g.

We zien dus dat bij de gebezigde gevoeligheid 1 m.m. op de schaal aan een effect van 1 millioenste beantwoordt. In vele gevallen is de einduitkomst zeker kleiner dan 0,1 m.m.

7. *Uitkomsten.* De verkregen resultaten kunnen nu in het kort worden meegedeeld. Aanvankelijk werd de evenwichtsstand uit waarneming van omkeerpunten afgeleid. De aanwezigheid van den waarnemer in de nabijheid van het toestel brengt dan echter eene merkbare storing door warmtestraling teweeg, zooals op verschillende wijzen werd aangetoond. Later werd er daarom de voorkeur aan gegeven slechts één waarneming van den evenwichtsstand te verrichten, welke na omstreeks 1 uur steeds bereikt was.

Proeven werden verricht met kwarts, kalkspaath, loodoxyde, uraanoxyde, uranylnitraat.

Kwarts. De 2 cylindervormige kwartsstaafjes hadden een lengte van 25 m.m. en 4,5 m.m. diameter. De lengte-as der staafjes lag bij de proeven in het verticale vlak door het balkje van de balans. De kristallographische as stond loodrecht op de as van den cylinder en werd vooraf met behulp van een polarisatie-mikroskoop bepaald en met een diamant door een kruisje op den cylindermantel aangegeven.

Proeven in den *kelder.* We geven een voorbeeld van een waarnemingsreeks met de staafjes bij gekruiste assen en van een bij evenwijdige assen.

Kwartsstaafjes: assen ⊥. Datum: 2 Augustus.

	Kijker West	Kijker Oost.
Aflezing schaal	66.8	67.2
in m.m.	66.8	67.2
	67.0	67.3
	67.0	67.4
	67.0	
	66.92	67.28, dus 0 > W 0.36.

Deze waarnemingen zijn ook nog graphisch (fig. 3) voorgesteld, waarbij als abscissen zijn genomen de uren waarop de waarnemingen zijn verricht. De temperatuur van het instrument daalde in den loop van den dag enkele tiende deelen van een graad.

Kwartsstaafjes-assen //. Datum: 5 Augustus.

	Kijker West	Kijker Oost.
Aflezing schaal	39.7	40.0
in m.m.	39.7	40.2
	39.8	40.1
	39.8	40.1
	39.75	40.10, dus 0 > W 0,35

graphische voorstelling in fig. 4.

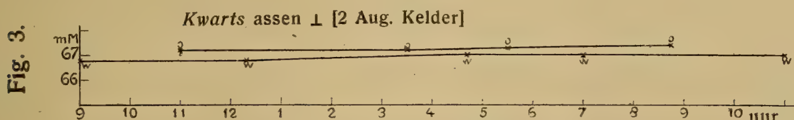


Fig. 3.

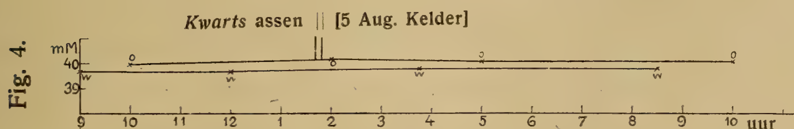


Fig. 4.

We zien uit deze waarnemingen dat er een verschillende aflezing werd verkregen als de toestel uit den stand O-W, naar den stand W-O werd gebracht. Maar buitendien zien we *dat het geen verschil maakt of de assen der kwartsstaafjes evenwijdig of gekruist zijn*. Ten minste dit verschil bedraagt 0.36—0.35 = 0.01 mm.

De constante verschuiving van 0.35 mm. werd waarschijnlijk teweeggebracht door eene asymmetrische, magnetische werking van de zware ijzeren balken van het keldergewelf op het zwak magnetische gehard roodkoperen balkje van de balans. Het bleek toch dat een magneet dicht bij den toestel geplaatst eene afwijking teweegbracht.

Met de *in de vestibule* opgestelde balans, in een magnetisch veel minder gestoorde omgeving, werd tusschen de waarnemingen O-W en W-O geen verschil gevonden. Als voorbeeld mogen weder een paar reeksen van waarnemingen dienen, die ook graphisch zijn voorgesteld in fig. 5 en fig. 6.

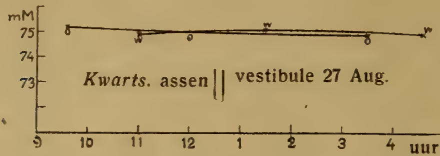


Fig. 5.

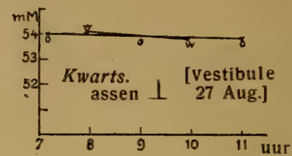


Fig. 6

Kwartsstaafjes: *assen* //. Datum: 27 Augustus.

W.	O.
74.9	75.2
75.1	75.0
74.9	74.9
74.97	75.03, dus O > W 0,06.

Kwartsstaafjes: *assen* ⊥. Datum: 27 Augustus.

W.	O.
54.1	54.0
53.8	53.9
	53.8
53.95	53.90, dus O < W 0.05

Uit de boven medegedeelde en nog verdere waarnemingen kom ik tot het besluit dat *een invloed van de orienteering van een kwartskristal op de verhouding van zware en trage massa kleiner moet zijn dan 1 dertigmillioenste.*

Eenzelfde resultaat werd bereikt met twee *kalkspaath*staafjes. Deze proeven werden eveneens in de vestibule genomen.

De verkregen uitkomsten zijn in overeenstemming met wat in § 2 werd medegedeeld.

8. Een balans met een kwartsstaafje aan den eenen en een buisje met geel *loodoxyde* aan den anderen kant sloot een verschil tusschen trage en zware massa grooter dan 1 op twintig millioen uit.

9. *Radio-actieve stoffen.* Het onderzoek hiervan werd begonnen met *uraanoxyde*, ingesloten in een cylindervormig glazen buisje. De resultaten waren nogal raadselachtig. Een eerste reeks van proeven in den kelder gaf O > W 1,2 m.m. Bij deze reeksen werd loodoxyde met uraanoxyde vergeleken.

Op 24 Augustus werd een *tweede* buisje met uraanoxyde in gebruik genomen. Ik besloot dit tweede buisje aan de torsiebalans te vergelijken met het eerste in de verwachting, een uitslag van hoogstens enkele tiende m.m. te vinden in den kelder en dan in de vestibule een uitslag die practisch nul was. Er werd echter met uraanoxyde aan elk der einden der balans gevonden in den kelder op 24 Augustus W > O 2,1 m.m., en dan op 25 Augustus in de vestibule W > O 2,2 m.m.

Het eerste buisje brak, zoodat een deel van den inhoud verloren ging. De verdere proeven werden met het tweede buisje (dat met kwarts werd vergeleken) gedaan en leverden op 28, 29, 31 Aug. en 2 September het resultaat op W > O 1,1, 2.5, 3 m.m.

De gevonden afwijkingen liggen ver buiten de grenzen der waarnemingsfouten. Zij bewijzen (proeven van 24 en 25 Augustus) dat de beide uraanoxyden niet identiek zijn. Het wordt zeer waarschijnlijk dat bij beide uraniumoxyden of althans bij het tweede sporen ijzer gemengd zijn [1]). Hierdoor wordt ook begrijpelijk dat de grootte van de afwijking met den tijd kan veranderen (proeven van 28 Augustus en volgende dagen), en zelfs in teeken kan verschillen (eerste proeven in den kelder vergeleken met de latere proeven in de vestibule.)

Ik heb nog niet kunnen uitmaken of de verklaring der afwijking door bijgemengd ijzer quantitatief uitkomt. Dit zal naar ik hoop later kunnen geschieden. Intusschen wordt, door een proef genomen met *uranylnitraat,* het uiterst waarschijnlijk dat de radioactieve stoffen geen uitzondering maken op de wet der volkomen evenredigheid van zware en trage massa. Het uranylnitraat was in poedervorm in een dun glazen cylindrisch buisje ingesloten en werd aan de balans

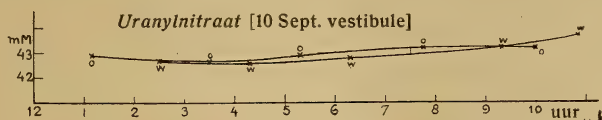


Fig. 7.

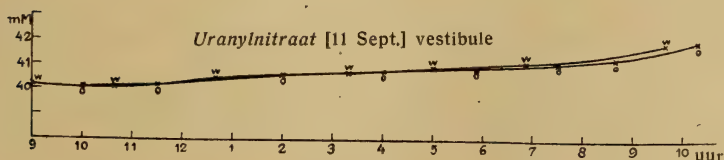


Fig. 8.

---

[1]) Owen vindt (Ann. d. Phys. **37**, 686, 1912) de drie door hem onderzochte uraniumpreparaten sterk ijzerhoudend. Zie ook aldaar p. 672 opmerkingen over de alomtegenwoordigheid van ijzer

tegenover kwarts onderzocht. Proeven op 10 en 11 September in de vestibule genomen gaven de resultaten welke in de figuren 7 en 8 (pag. 461) graphisch zijn voorgesteld.

Door de geringe stijging van de temperatuur, gedurende een waarnemingsdag, loopen de krommen niet horizontaal, zooals bij proeven in den kelder. Beide krommen gaan echter gelijktijdig naar boven. Zij vallen praktisch samen bij een groot deel van de waarnemingen op 11 Sept., terwijl de afwijkingen op 10 en 11 Sept. tegengestelde richting vertoonen. Men kan wel aannemen dat *voor uranylnitraat eene afwijking van de wet der evenredigheid der beide massa's minder dan* 1 *vijfmilioenste bedraagt.*

Het is wel in de allerhoogste mate onwaarschijnlijk dat uranium zich ten opzichte van eene zoo fundamenteele eigenschap als de massa anders zou gedragen in een oxyde dan in een nitraat. De afwijking bij het oxyde gevonden, moet dus waarschijnlijk aan een magnetisch bijmengsel worden toegeschreven. Indien de bij het oxyde gevonden afwijking op een werkelijke massaverandering berustte, dan had men bij het nitraat, in aanmerking nemende de hoeveelheid uranium in beide verbindingen, ongeveer het halve effect moeten verwachten of ongeveer 1,5 mm. Het is echter zeker minder dan 0,2 mm.

Ik wil hier nog aan toevoegen dat electrische storingen uitgesloten werden deels door een korte, inwendige bestraling van de tot dat doel even geopende binnenste balanskast met een radiumpreparaat, deels door het plaatsen in de ruimte van een weinig afschrapsel van de looden doos waarin het radiumpreparaat werd bewaard.

Ik heb nog enkele verbeteringen aan den toestel en in de methode van waarneming geprojecteerd, waardoor het mogelijk wordt, naar een schatting aan den veiligen kant, nog tienmaal de nauwkeurigheid der uitkomsten te vergrooten.

Daarover hoop ik dan later een bericht te geven.

Wiskunde. — De Heer KLUYVER biedt eene mededeeling aan: *„Over hyperelliptische integralen van het geslacht $p = 2$, die door eene substitutie van de orde $r = 4$ herleid kunnen worden".*

De voorwaarden, waaronder eene hyperelliptische integraal van het geslacht $p = 2$ herleid kan worden tot eene elliptische integraal door eene substitutie van de orde $r = 4$, zijn aangegeven door BOLZA [1]), die rechtstreeksche algebraïsche methoden gebruikte en ook door IGEL [2]), die bij zijne afleidingen uitging van de transformatie der theta-functies met twee veranderlijken. Ik wil aantoonen, dat de meetkunde van een net van kegelsneden het middel levert om het vraagstuk op te lossen en dat meetkundige beschouwingen ons in staat stellen om eenige uitkomsten aan de vroeger verkregene toe te voegen [3]).

Laat de integraal zijn van de gedaante

$$\int \frac{X dx}{\sqrt{\psi_1 \psi_2 \psi_3}},$$

waar X is een lineaire en ψ_1, ψ_2, ψ_3 zijn kwadratische binaire vormen in de veranderlijke $x = x_1 : x_2$, dan zal de integraal herleidbaar zijn onder de volgende voorwaarden:

1°. Er zijn drie kwadratische binaire vormen ξ_1, ξ_2, ξ_3, elk zijnde een volkomen kwadraat, van dien aard dat de vierdemachtsvormen $\xi_1 \psi_1, \xi_2 \psi_2, \xi_3 \psi_3$, lineair verbonden zijn. Anders gezegd, deze vierdemachtsvormen zijn elementen van eene involutie J van den vierden graad.

2°. De involutie J bevat een element T^2, het kwadraat van een kwadratischen vorm.

3°. De teller X van de integraal heeft eene bepaalde gedaante, afhangende van ψ_1, ψ_2, ψ_3.

Inderdaad als de eerste en de tweede dezer voorwaarden bevredigd zijn, kunnen wij in J twee willekeurige elementen R_1 en R_2 kiezen, en wanneer k_1, k_2, k_3, h zijn zekere constanten, heeft men

$$\xi_1 \psi_1 = R_1 - k_1 R_2 \ , \ \xi_2 \psi_2 = R_1 - k_2 R_2 \ , \ \xi_3 \psi_3 = R_1 - k_3 R_2 \ , \ T^2 = R_1 - h R_2 \, ,$$

zoodat men, stellende

---

1) Math. Ann., Bd. 28, p. 447.

2) Monatshefte für Math. u. Phys., II, p. 157.

3) Voor een overzicht van de onderzoekingen over herleidbare Abelsche integralen vergelijk: W. G. POST, Dissertatie, Leiden, 1917.

$$t = \frac{R_1}{R_2},$$

heeft

$$dt = \frac{1}{R_2^2}(R_2R_1' - R_2'R_1)\,dx\,,$$

$$\sqrt{(t-k_1)(t-k_2)(t-k_3)(t-h)} = \frac{T}{R_2^2}\sqrt{\xi_1\xi_2\xi_3\psi_1\psi_2\psi_3}$$

en dientengevolge

$$\frac{dt}{\sqrt{(t-k_1)(t-k_2))t-k_3)(t-h)}} = \frac{dx}{\sqrt{\psi_1\psi_2\psi_3}} \times \frac{(R_2R_1'-R_2'R_1)}{T\sqrt{\xi_1\xi_2\xi_3}}:$$

De zesdemachtsvorm $(R_2R_1'-R_2'R_1)$ nu is blijkbaar deelbaar door den vijfdemachtsvorm $T\sqrt{\xi_1\xi_2\xi_3}$, daarom is de gegeven integraal herleidbaar, als men neemt

$$X = \frac{(R_2R_1'-R_2'R_1)}{T\sqrt{\xi_1\xi_2\xi_3}}.$$

Aldus ziet men in, dat de herleidbaarheid van de integraal in de eerste plaats afhangt van het bestaan der involutie J en van de mogelijkheid om de kwadratische vormen ξ_1,ξ_2,ξ_3 te bepalen. Het onderzoek van de involutie J en van hare kenmerkende eigenschappen kan als volgt geschieden.

Bij drie binaire kwadratische vormen

$$\psi_1 = a_0x^2 + 2a_1x + a_2\,,\quad \psi_2 = a_0'x^2 + 2a_1'x + a_2'\,,\quad \psi_3 = a_0''x^2 + 2a_1''x + a_2''$$

behooren zes gemeenschappelijke invarianten. Als zoodanig heeft men in de eerste plaats de drie discriminanten

$$A_{11} = 2(a_0a_2 - a_1^2)\,,\quad A_{22} = 2(a_0'a_2' - a_1'^2)\,,\quad A_{33} = 2(a_0''a_2'' - a_2''^2)$$

en verder de drie harmonische invarianten

$$A_{23} = (a_0'a_2'' + a_0''a_2' - 2a_1'a_1'')\,,\quad A_{31} = (a_0''a_2 + a_0a_2'' - 2a_1''a_1)\,,$$
$$A_{12} = (a_0a_2' + a_0'a_2 - 2a_1a_1')\,.$$

De drie kwadratische vormen zelve zijn verbonden door de identieke betrekking

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{31} & \psi_1 \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} & \psi_2 \\ A_{31} & A_{23} & A_{33} & \psi_3 \\ \psi_1 & \psi_2 & \psi_3 & 0 \end{vmatrix} = 0\,,$$

die ik schrijf in den vorm

$$K \equiv a\psi_1^2 + b\psi_2^2 + c\psi_3^2 + 2f\psi_2\psi_3 + 2g\psi_3\psi_1 + 2h\psi_1\psi_2 = 0\,.$$

Deze betrekking nu tusschen binaire kwadratische vormen kan ook opgevat worden als de vergelijking in trilineaire coördinaten

ψ_1, ψ_2, ψ_3 van de kegelsnede K, en daar elk der coördinaten is een kwadratische vorm in x, zal deze veranderlijke eene parameter-voorstelling van de kromme verschaffen. Van hetzelfde gezichtspunt is een homogene veelterm $F(\psi_1 \psi_2 \psi_3)$ eenerzijds een binaire vorm in x, aan den anderen kant stelt hij ook voor eene kromme in het vlak der kegelsnede K. Een willekeurige tweedemachtsvorm bijv. kan altijd gebracht worden in den vorm $h_1 \psi_1 + h_2 \psi_2 + h_3 \psi_3$ en stelt daarom voor eene rechte lijn, die de kegelsnede K snijdt in twee punten, in welke de parameter x gelijk is aan een der beide wortels van den kwadratischen vorm $h_1 \psi_1 + h_2 \psi_2 + h_3 \psi_3$, In het bijzonder zullen de kwadratische vormen ξ_1, ξ_2, ξ_3, daar zij volledige kwadraten zijn, voorstellen raaklijnen ξ_1, ξ_2, ξ_3, van K met de raakpunten, zeg A_1, A_2, A_3. Op deze wijze komt ieder element van de involutie J overeen met eene kegelsnede en de involutie J zelve bepaalt een net S van dergelijke kegelsneden. Blijkbaar moet het aldus geconstrueerde net S bevatten: de kegelsnede K, de drie lijnenparen $\xi_1\psi_1$, $\xi_2\psi_2$, $\xi_3\psi_3$ en ten slotte de dubbele lijn T. Daar S eene dubbele lijn bevat, is het net S niet geheel algemeen. De bijbehoorende kromme van Hesse valt uiteen en bestaat uit de lijn T en uit eene kegelsnede H. De kromme van Hesse gaat door ieder raakpunt van twee kegelsneden van het net, derhalve gaat H door de punten A_1, A_2, A_3 en snijdt K in een vierde punt A_4. De raaklijnen aan K in de punten A_1, A_2, A_3, d.i. de rechte lijnen ξ_1, ξ_2, ξ_3, en ook de raaklijn ξ_4 in het punt A_4 snijden de kegelsnede H opnieuw in volgorde in de punten B_1, B_2, B_3, B_4. Deze punten, gelegen op de kromme van Hesse, zijn middelpunten van ontaarde kegelsneden $\xi_1\psi_1, \xi_2\psi_2, \xi_3\psi_3$ en van eene vierde ontaarde kegelsnede $\xi_4\psi_4$, en aldus is er bewezen, dat de involutie J, behalve de drie elementen $\xi_1\psi_1, \xi_2\psi_2, \xi_3\psi_3$ elk met een dubbelen wortel, noodzakelijk nog een vierde element $\xi_4\psi_4$ moet bevatten, dat dezelfde bijzonderheid vertoont. In zekeren zin is de raaklijn ξ_4, opgevat als een kwadratische vorm in x, rechtstreeks van beteekenis voor de herleidbare integraal. Laat gevraagd worden naar de punten, waar de kegelsnede K geraakt wordt door eenige kegelsnede van het net. Wanneer R_1 en R_2 twee willekeurige elementen van S zijn, zal het net zelf tot vergelijking hebben

$$R_1 + \lambda R_2 + \mu K = 0 .$$

Ten einde nu de waarden van x te vinden in de raakpunten, moeten R_1 en R_2 weder opgevat worden als binaire vierdemachtsvormen en de gevraagde parameterwaarden zijn de wortels van den zesdemachtsvorm

$$(R_2 R_1' - R_2' R_1) = 0 .$$

Zooals reeds is gezegd, zijn de bewuste raakpunten de punten, waar K de kromme van HESSE ontmoet. Dientengevolge zijn de wortels van den zesdemachtsvorm de parameterwaarden in de punten A_1, A_2, A_3, A_4 en in de snijpunten van K met de rechte lijn T. Derhalve is de zesdemachtsvorm het produkt van de vijf vormen $\sqrt{\xi_1}, \sqrt{\xi_2}, \sqrt{\xi_3}, \sqrt{\xi_4}$ en T en de teller X van de integraal die, zooals wij vonden, gelijk is aan

$$\frac{(R_2 R_1' \quad R_2' R_1)}{T\sqrt{\xi_1 \xi_2 \xi_3}},$$

is identiek met den lineairen vorm $\sqrt{\xi_4}$.

Blijkbaar mag men nu besluiten, dat zoodra de gegeven integraal herleidbaar is, er nog drie andere integralen van het geslacht $p = 2$ bij de involutie J behooren, d. i. de integralen

$$\int \frac{\sqrt{\xi_1}}{\sqrt{\psi_2 \psi_3 \psi_4}} dx \quad , \quad \int \frac{\sqrt{\xi_2}}{\sqrt{\psi_1 \psi_3 \psi_4}} dx \quad , \quad \int \frac{\sqrt{\xi_3}}{\sqrt{\psi_1 \psi_2 \psi_4}} dx ,$$

die tot elliptische integralen kunnen worden teruggebracht. Buitendien zal het duidelijk zijn, dat de transformatie der vier integralen door een en dezelfde transformatie-formule zal worden bewerkt, en wij kunnen opmerken, dat de integraal

$$\int \frac{T}{\sqrt{\psi_1 \psi_2 \psi_3 \psi_4}} dx$$

van het geslacht $p = 3$ door die transformatie eveneens elliptisch wordt. Ten einde te vinden, hoe de involutie J geconstrueerd kan worden uit de gegeven vormen ψ_1, ψ_2, ψ_3 zal ik voortgaan met het analytisch onderzoek van het net S. Het is altijd mogelijk te zorgen door geschikte constante factoren aan de vormen ξ_1, ξ_2, ξ_3 toe te voegen, dat de vergelijking

$$\sqrt{\xi_1} + \sqrt{\xi_2} + \sqrt{\xi_3} = 0$$

en dus ook de vergelijking

$$\xi_1^2 + \xi_1^2 + \xi_3^2 - 2\xi_2\xi_3 - 2\xi_3\xi_1 - 2\xi_1\xi_2 = 0$$

identiteiten worden. De laatste vergelijking is dan eene identiteit in de veranderlijke x, die tegelijkertijd voorstelt de kegelsnede K in de driehoekscoördinaten ξ_1, ξ_2, ξ_3.

Het punt A_1 op K, waarvan in het stelsel ξ_1, ξ_2, ξ_3 de coördinaten zijn $(0, 1, 1)$, heeft tot toegevoegd punt ten opzichte van het net het punt A'_1 waar de raaklijn ξ_1 van K snijdt de dubbele lijn T van het net.

Als men aanneemt, dat T tot vergelijking heeft

$$T \equiv L\xi_1 + M\xi_2 + N\xi_3 = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

heeft A'_1 de coördinaten $(0, -N, M)$ en daarom zullen de coëfficiënten der vergelijking

$$A\xi_1^2 + B\xi_2^2 + C\xi_3^2 + 2F\xi_2\xi_3 + 2G\xi_3\xi_1 + 2H'_1\xi_2 = 0,$$

die eenige kegelsnede van het net voorstelt, gebonden zijn door de voorwaarden

$$BN - FM + F(N \quad M) = 0,$$

of door

$$F = B\frac{N}{M-N} - C\frac{M}{M-N}.$$

Op dezelfde wijze zijn A_2 en A'_2, A_3 en A'_3 toegevoegde punten van het net en men heeft dus ook

$$G = C\frac{L}{N-L} - A\frac{N}{N-L},$$

$$H = A\frac{M}{L-M} - B\frac{L}{L-M}.$$

zoodat de vergelijking van het net geschreven kan worden in den vorm

$$A\xi_1\left[-\xi_1 - \frac{2M}{L-M}\xi_2 + \frac{2N}{N-L}\xi_3\right] + B\xi_2\left[\frac{2L}{L\quad M}\xi_1 - \xi_2 - \frac{2N}{M-N}\xi_3\right] +$$
$$+ C\xi_3\left[-\frac{2L}{N-L}\xi_1 + \frac{2M}{M-N}\xi_2 - \xi_3\right] = 0.$$

Daar het net S bevat de drie ontaarde kegelsneden $\xi_1\psi_1$, $\xi_2\psi_2$, $\xi_3\psi_3$, ziet men, dat de vormen tusschen haakjes in bovenstaande vergelijking aanwijzen de rechte lijnen ψ_1, ψ_2, ψ_3 en men kan schrijven

$$\left.\begin{aligned} P_1\psi_1 &= \left[-\xi_1 - \frac{2M}{L-M}\xi_2 + \frac{2N}{N-L}\xi_3\right], \\ P_2\psi_2 &= \left[\frac{2L}{L-M}\xi_1 - \xi_2 - \frac{2N}{M-N}\xi_3\right], \\ P_3\psi_3 &= \left[-\frac{2L}{N-L}\xi_1 + \frac{2M}{M-N}\xi_2 - \xi_3\right], \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; (2)$$

waar P_1, P_2, P_3 bepaalde constanten zijn.

Uit deze vergelijkingen leiden wij af, altijd gebruik makende van de coördinaten ξ_1, ξ_2, ξ_3, de coördinaten van de punten B_1, B_2, B_3 de middelpunten der kegelsneden $\xi_1\psi_1$, $\xi_2\psi_2$, $\xi_3\psi_3$.

Als men stelt

$$L(M-N) = q_1 \quad , \quad M(N-L) = q_2 \quad , \quad N(L-M) = q_3, \quad . \; . \; (3)$$

zoodat de constanten q_1, q_2, q_3 verbonden zijn door de betrekking

$$q_1 + q_2 + q_3 = 0,$$

vindt men voor de coördinaten van B_1, B_2, B_3 in volgorde $(0, q_3, q_2)$, $(q_3, 0, q_1)$, $(q_2, q_1, 0)$. Terloops kan men opmerken, dat in de punten B_1, B_2, B_3 de rechte lijnen ξ_1, ξ_2. ξ_3 geraakt worden door de kegelsnede

$$K_1 \equiv q_1^2\xi_1^2 + q_2^2\xi_2^2 + q_3^2\xi_3^2 - 2q_2q_3\,\xi_2\xi_3 - 2q_3q_1\,\xi_3\xi_1 - 2q_1q_2\,\xi_1\xi_2 = 0,$$

en terzelfdertijd besluit men, dat de vergelijking van de kegelsnede H, die een deel uitmaakt van de kromme van HESSE, moet zijn

$$H \equiv q_1\xi_1^2 + q_2\xi_2^2 + q_3\xi_3^2 + q_1\xi_2\xi_3 + q_2\xi_3\xi_1 + q_3\xi_1\xi_2 = 0.$$

Want blijkbaar gaat deze kegelsnede door A_1, A_2, A_3 en ook door de punten B_1, B_2, B_3.

De vergelijkingen van de raaklijn ξ_4 en van de rechte lijn ψ_4 moeten nog gevonden worden, en daartoe beschouw ik den bundel van krommen van den vierden graad

$$\lambda H^2 + \xi_1\,\xi_2\,\xi_3\,\xi_4 = 0.$$

Deze krommen hebben de lijnen $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4$ tot dubbelraaklijnen en de acht raakpunten zijn blijkbaar de punten $A_1, A_2, A_3, A_4, B_1, B_2, B_3, B_4$. Het produkt KK_1 nu stelt eene kromme van den vierden graad voor, die gaat door 14 van de 16 basispunten van den bundel. Want K raakt de dubbelraaklijnen in A_1, A_2, A_3, A_4 en K_1 heeft met ξ_1, ξ_2, ξ_3 eene aanraking in de punten B_1, B_2, B_3. Derhalve behoort de kromme KK_1 tot den bundel, K_1 zal ξ_4 aanraken in het punt B_4, en er is eene zekere waarde λ_1 van λ, zoodanig dat

$$\lambda_1 H^2 + \xi_1\,\xi_2\,\xi_3\,\xi_4 \equiv \mu\, KK_1$$

Men ziet gereedelijk, dat $\lambda_1 = 1$, dat tevens $\mu = 1$ wordt en uit

$$\xi_1\,\xi_2\,\xi_3\,\xi_4 \equiv KK_1 - H^2$$

vindt men

$$\xi_4 \equiv (q_3-q_1)(q_1-q_2)\,\xi_1 + (q_1-q_2)(q_2-q_3)\,\xi_2 + (q_2-q_3)(q_3-q_1)\,\xi_3 = 0. \quad (4)$$

Stellende

$$\psi_4 = \mu_1\,\xi_1 + \mu_2\,\xi_2 + \mu_3\,\xi_3,$$

kan men uitschrijven, dat $A_1(0,1,1)$ en $A_1'(0,-N_1,M)$ toegevoegde punten zijn ten opzichte van de kegelsnede $\xi_4\psi_4$. Op deze wijze vindt men de betrekking

$$\frac{\mu_2}{-3M + \frac{1}{M}(MN + NL + LM)} = \frac{\mu_3}{-3N + \frac{1}{N}(MN + NL + LM)}$$

en nog eene dergelijke betrekking wordt verkregen met behulp der toegevoegde punten A_2 en A_2'. Op deze wijze blijkt, dat de rechte lijn ψ_4 aangewezen wordt door de vergelijking

$$\psi_4 = -3T + \left(\frac{\xi_1}{L} + \frac{\xi_2}{M} + \frac{\xi_3}{N}\right)(MN + NL + LM). \quad . \quad . \quad (5)$$

In het voorafgaande werd als vaststaande aangenomen, dat het mogelijk was om een en dezelfde kegelsnede K in twee verschillende coördinatenstelsels voor te stellen door de twee vergelijkingen

$$K \equiv a\psi_1^2 + b\psi_2^2 + c\psi_3^2 + 2f\psi_2\psi_3 + 2g\psi_3\psi_1 + 2h\psi_1\psi_2 = 0, \quad . \quad (6)$$

$$K = \xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 - 2\xi_2\xi_3 - 2\xi_3\xi_1 - 2\xi_1\xi_2 = 0, \quad . \quad . \quad (7)$$

waarbij de ψ-coördinaten afhangen van de ξ-coördinaten, zooals door de vergelijkingen (2) is aangewezen, en wij moeten nu onderzoeken, of deze beide vergelijkingen werkelijk met elkaar bestaanbaar zijn.

Men komt er hier toe, om op te merken, dat zoo men zekere constanten f_1, g_1, h_1 invoert, het linkerlid van (6) wordt

$$\psi_1 [a\psi_1 + (h-h_1)\psi_2 + (g+g_1)\varphi_3] + \psi_2 [(h+h_1)\psi_1 + b\psi_2 + (f-f_1)\psi_3] + \\ + \psi_3[(g-g_1)\psi_1 + (f+f_1)\psi_2 + c\psi_3],$$

en dat het linkerlid van (7) geschreven kan worden

$$-(P_1\xi_1\psi_1 + P_2\xi_2\psi_2 + P_3\xi_3\psi_3).$$

De beide vergelijkingen (6) en (7) beteekenen derhalve hetzelfde, zoodra men heeft

$$\frac{P_1\xi_1}{a\psi_1+(h-h_1)\psi_2+(g+g_1)\psi_3} = \frac{P_2\xi_2}{(h+h_1)\psi_1+b\psi_2+(f-f_1)\psi_3} = \\ = \frac{P_3\xi_3}{(g-g_1)\psi_1+(f+f_1)\psi_2+c\psi_3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

en alleen wanneer deze betrekkingen gelden, is ieder van de vergelijkingen (6) en (7) een rechtstreeksch gevolg van de andere.

Om de schrijfwijze wat te vereenvoudigen, stel ik

$$\alpha = \frac{M+N}{M-N}, \quad \beta = \frac{N+L}{N-L}, \quad \gamma = \frac{L+M}{L-M}, \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

waarbij de nieuwe constanten α, β, γ verbonden zijn door de betrekking

$$(1+\alpha)(1+\beta) 1+\gamma) + (1-\alpha)(1-\beta)(1-\gamma) = 0,$$

of door

$$1 + \beta\gamma + \gamma\alpha + \alpha\beta = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

en bijgevolg kan men in plaats van (2) schrijven

$$\left. \begin{array}{l} P_1\psi_1 = -\xi_1 + (1-\gamma)\xi_2 + (1+\beta)\xi_3, \\ P_2\psi_2 = (1+\gamma)\xi_1 - \xi_2 + (1-\alpha)\xi_3, \\ P_3\psi_3 = (1-\beta)\xi_1 + (1+\alpha)\xi_2 - \xi_3. \end{array} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

De twee stellen van vergelijkingen (8) en (11) met elkaar vergelijkende, ziet men dat (11) aangeeft eene homographische transformatie, die de grootheden $P\psi$ uitdrukt in de grootheden ξ en dat de omgekeerde transformatie aangewezen wordt door (8).

Schrijft men neer den determinant

$$\begin{vmatrix} -1 & 1-\gamma & 1+\beta \\ 1+\gamma & -1 & 1-\alpha \\ 1-\beta & 1+\alpha & -1 \end{vmatrix}$$

van de eerste transformatie en ook den determinant

$$\begin{vmatrix} \frac{a}{P_1^2} & \frac{h+h_1}{P_1 P_2} & \frac{g-g_1}{P_3 P_1} \\ \frac{h-h_1}{P_1 P_2} & \frac{b}{P_2^2} & \frac{f+f_1}{P_2 P_3} \\ \frac{g+g_1}{P_3 P_1} & \frac{f-f_1}{P_2 P_3} & \frac{c}{P_3^2} \end{vmatrix}$$

van de omgekeerde transformatie, waarin ik rijen en kolommen heb verwisseld, dan heeft men volgens eene bekende stelling, dat de elementen van den laatsten determinant evenredig zijn met de overeenkomstige onderdeterminanten van den eersten.

Negen verhoudingen zijn derhalve gelijk aan een en dezelfde grootheid λ en zoo heeft men de vergelijkingen

$$\lambda = \frac{b}{P_2^2\beta^2} = \frac{c}{P_3^2\gamma^2} = \frac{f+f_1}{P_2P_3(2+\alpha-\beta-\gamma+\beta\gamma)} = \frac{f-f_1}{P_2P_3(2-\alpha+\beta+\gamma+\beta\gamma)},$$

waaruit men afleidt

$$\frac{f-\sqrt{bc}}{P_2P_3} = \frac{f+\sqrt{bc}}{P_2P_3(1+\beta\gamma)},$$

of

$$1+\beta\gamma = \frac{f+\sqrt{bc}}{f-\sqrt{bc}}.$$

Op gelijke wijze komt men tot

$$1+\gamma\alpha = \frac{g+\sqrt{ca}}{g-\sqrt{ca}},$$

$$1+\alpha\beta = \frac{h+\sqrt{ab}}{h-\sqrt{ab}},$$

en dan met behulp van (10) tot

$$2 = \frac{f+\sqrt{bc}}{f-\sqrt{bc}} + \frac{g+\sqrt{ca}}{g-\sqrt{ca}} + \frac{h+\sqrt{ab}}{h-\sqrt{ab}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Zoo blijkt, dat de herleidbaarheid van de gegeven hyperelliptische integraal de betrekking (12) tusschen de gemeenschappelijke invarianten van ψ_1, ψ_2, ψ_3 met zich brengt, en dat omgekeerd zoodra deze invarianten, met eene geschikte bepaling der wortelgrootheden, aan de betrekking (12) voldoen, de involutie J verwezenlijkt zal kunnen worden en de gegeven integraal herleidbaar zal zijn.

Onderstellende, dat de voorwaarde (12) vervuld is, heeft men

$$\lambda = \frac{a}{P_1^2\alpha^2} = \frac{b}{P_2^2\beta^2} = \frac{c}{P_3^2\gamma^2} = \frac{f}{P_2P_3(2+\beta\gamma)} = \frac{g}{P_3P_1(2+\gamma\alpha)} =$$

$$= \frac{h}{P_1P_2(2+\alpha\beta)} = \frac{f_1}{P_2P_3(\alpha-\beta-\gamma)} = \frac{g_1}{P_3P_1(-\alpha+\beta-\gamma)} = \frac{h_1}{P_1P_2(-\alpha-\beta+\gamma)}, \quad (13)$$

en

$$\alpha P_1 \sqrt{bc} = \beta P_2 \sqrt{ca} = \gamma P_3 \sqrt{ab} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Uit deze vergelijkingen kan men achtereenvolgens de constanten $\alpha, \beta, \gamma, P_1, P_2, P_3, L, M, N, q_1, q_2, q_3$ berekenen, men kan de vormen $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, T$ en ψ_4 vinden, en eindelijk de transformatie, die de integraal tot eene elliptische terugbrengt.

Om de beschreven methode te verduidelijken, zal ik een getallenvoorbeeld behandelen. Laat de gegeven integraal zijn

$$\int \frac{X\,dx}{\sqrt{(5x^2 - 12x + 4)(5x^2 - 2x + 2)(7x^2 - 6x + 2)}},$$

dat is, laat ik aannemen

$$\psi_1 = 5x^2 - 12x + 4, \qquad \psi_2 = 5x^2 - 2x + 2, \qquad \psi_3 = 7x^2 - 6x + 2.$$

Als men de invarianten berekent, vindt men

$$\frac{A_{11}}{-16} = \frac{A_{22}}{9} = \frac{A_{33}}{5} = \frac{A_{23}}{9} = \frac{A_{31}}{1} = \frac{A_{12}}{9},$$

$$\lambda = \frac{a}{4} = \frac{b}{9} = \frac{c}{25} = \frac{f}{-17} = \frac{g}{-8} = \frac{h}{4}.$$

Wij kunnen nu nemen

$$\lambda = \frac{\sqrt{bc}}{-15} = \frac{\sqrt{ca}}{-10} = \frac{\sqrt{ab}}{6}$$

en met deze bepaling der wortelgrootheden komt er

$$\frac{f+\sqrt{bc}}{f-\sqrt{bc}} = 1+\beta\gamma = 16, \quad \frac{g+\sqrt{ca}}{g-\sqrt{ca}} = 1+\gamma\alpha = -9, \quad \frac{h+\sqrt{ab}}{h-\sqrt{ab}} = 1+\alpha\beta = -5.$$

De som der drie breuken is 2, derhalve is de integraal herleidbaar. Terzelfdertijd hebben wij gevonden

$$\beta\gamma = 15, \qquad \gamma\alpha = -10, \qquad \alpha\beta = -6,$$

of

$$\alpha^2 = 4, \qquad \beta^2 = 9, \qquad \gamma^2 = 25,$$

zoodat men heeft, òf

$$\alpha = 2, \qquad \beta = -3, \qquad \gamma = -5,$$

of wel

$$\alpha = -2, \qquad \beta = 3, \qquad \gamma = 5.$$

Daar twee stellen van waarden voor de constanten α, β, γ zijn toegelaten, besluit men, dat de gegeven tweedemachtsvormen ψ_1, ψ_2, ψ_3 veroorloven om twee geheel verschillende involuties J te construeeren en in plaats van eene enkele herleidbare integraal van den gegeven vorm, zijn er twee zulke integralen mogelijk. Dit is blijkbaar in overeenstemming met de bekende stelling, dat zoodra één integraal

behoorende bij eene algebraïsche functie van het geslacht $p = 2$ herleidbaar is, deze functie eene tweede herleidbare integraal bezit.

Ik zal verder nagaan het geval

$$\alpha = 2, \quad \beta = -3, \quad \gamma = -5.$$

Dan volgt er uit (14) en uit (13)

$$\frac{P_1}{1} = \frac{P_2}{-1} = \frac{P_3}{1},$$

$$\frac{a}{4} = \frac{f_1}{-10} = \frac{g_1}{0} = \frac{h_1}{1}$$

en derhalve uit (8)

$$\frac{\xi_1}{4\psi_1 - 8\psi_3} = \frac{-\xi_2}{8\psi_1 + 9\psi_2 - 7\psi_3} = \frac{\xi_3}{-8\psi_1 - 27\psi_2 + 25\psi_3},$$

of

$$\frac{\xi_1}{x^2} = \frac{\xi_2}{(x-1)^2} = \frac{\xi_3}{1},$$

$$\frac{\sqrt{\xi_1}}{x} = \frac{\sqrt{\xi_2}}{1-x} = \frac{\sqrt{\xi}}{-1}.$$

De vergelijkingen (9) en (3) geven nu

$$L = 2, \quad M = 3, \quad N = 1, \quad q_1 = 4, \quad q_2 = -3, \quad q_3 = -1$$

en uit de vergelijkingen (1), (4) en (5) vindt men

$$T = const.(5x^2 - 6x + 4), \quad \xi_4 = const.(7x - 2)^2, \quad \psi_4 = const.(35x^2 - 64x - 16).$$

De elementen $\xi_1\psi_1, \xi_2\psi_2, \xi_3\psi_3, \xi_4\psi_4, T^2$ van de involutie J nu bekend zijnde, kan men bijv. stellen

$$t = \frac{\xi_1\psi_1}{\xi_2\psi_2} = \frac{x^2(5x^2 - 12x + 4)}{(x-1)^2(5x^2 - 2x + 2)}$$

en men verkrijgt

$$\frac{t}{x^2(5x^2 - 12x + 4)} = \frac{1}{(x-1)^2(5x^2 - 2x + 2)} = \frac{1-t}{(7x^2 - 6x + 2)} =$$

$$= \frac{375t - 32}{(7x-2)^2(35x^2 - 64x - 16)} = \frac{8 - 3t}{(5x^2 - 6x + 4)^2}.$$

De bovenstaande transformatie zal nu vier integralen van het geslacht $p = 2$, die verbonden zijn aan de involutie J, tot elliptische integralen terugbrengen, en onmiddellijk kan men besluiten tot

$$\int \frac{(7x-2)\,dx}{\sqrt{(5x^2 - 12x + 4)(5x^2 - 2x + 2)(7x^2 - 6x + 2)}} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \int \frac{dt}{\sqrt{t(1-t)(8-3t)}},$$

$$\int \frac{dx}{\sqrt{(5x^2 - 12x + 4)(5x^2 - 2x + 2)(-35x^2 + 64x + 16)}} = \sqrt{2} \int \frac{dt}{\sqrt{t(32 - 375t)(8 - 3t)}},$$

$$\int \frac{(x-1)\,dx}{\sqrt{(5x^2 - 12x + 4)(7x^2 - 6x + 2)(-35x^2 + 64x + 16)}} =$$

$$= -\sqrt{2}\int\frac{dt}{\sqrt{t(1-t)(32-375t)(8-3t)}},$$

$$\int\frac{x\,dx}{\sqrt{(5x^2-2x+2)(7x^2-6x+2)(-35x^2+64x+16)}} =$$
$$=\int\frac{dt}{\sqrt{(1-t)(32-375t)(8-3t)}}.$$

De constanten $-\frac{1}{\sqrt{2}}$, enz. in de rechter leden worden gemakkelijk bepaald door op te merken, dat men voor kleine waarden van x moet hebben $t = x^2$.

Zooals ik tevoren opmerkte, zal dezelfde transformatie ook eene integraal van het geslacht $p = 3$, behoorende bij de involutie J herleiden. Inderdaad heeft men

$$\int\frac{(5x^2-6x+4)\,dx}{\sqrt{(5x^2-12x+4)(5x^2-2x+2)(7x^2-6x+2)(-35x^2+64x+16)}} =$$
$$=\sqrt{2}\int\frac{dt}{\sqrt{t(1-t)(32-375\,t)}}.$$

Opnieuw, als men had gebruikt het tweede stel van toelaatbare waarden voor α, β, γ

$$\alpha = -2, \qquad \beta = 3, \qquad \gamma = 5,$$

zou men achtereenvolgens verkregen hebben

$$\frac{P_1}{1}=\frac{P_2}{-1}=\frac{P_3}{1}, \qquad \frac{a}{4}=\frac{f_1}{10}=\frac{g_1}{0}=\frac{h_1}{-4},$$

$$\frac{\xi_1}{4\psi_1+8\psi_2-8\psi_3}=\frac{\xi_2}{9\psi_2-27\psi_3}=\frac{\xi_3}{-8\psi_1-7\psi_2+25\psi_3},$$

$$\frac{\xi_1}{(x-2)^2}=\frac{\xi_2}{(6x-3)^2}=\frac{\xi_3}{(5x-1)^2},$$

$$\frac{\sqrt{\xi_1}}{x-2}=\frac{\sqrt{\xi_2}}{-6x+3}=\frac{\sqrt{\xi_3}}{5x-1},$$

$$L=3, \quad M=2, \quad N=6, \quad q_1=-12, \quad q_2=6, \quad q_3=6.$$

$$T = const.\,(25x^2-16x+4), \quad \xi_4 = const\;\xi_1, \quad \psi_4 = const.\;\psi_1.$$

Nu kan men toepassen de transformatie

$$t=\frac{\xi_1\psi_1}{\xi_2\psi_2}=\frac{(x-2)^2(5x^2-12x+4)}{(6x-3)^2(5x^2-2x+2)},$$

waaruit volgt

$$\frac{9t}{(x-2)^2(5x^2-12x+4)}=\frac{9}{(6x-3)^2(5x^2-2x+2)}=$$
$$=\frac{9(1-t)}{(5x-1)^2(7x^2-6x+2)}=\frac{32-27t}{(25x^2-16x+4)^2}$$

en men verkrijgt

$$\int \frac{(x-2)dx}{\sqrt{(5x^2-12x+4)(5x^2-2x+2)(7x^2-6x+2)}} = \tfrac{1}{6}\int \frac{dt}{\sqrt{t(1-t)(32-27t)}},$$

waar de constante $\frac{1}{6}$ gevonden wordt, door op te merken, dat $x = 2 + \delta$ geeft $t = \frac{4}{729}\delta^3$.

De involutie J in dit geval is eenigszins bijzonder, omdat men hier heeft

$$\psi_4 = \psi_1 \quad , \quad \xi_4 = \xi_1 \, .$$

In het bijbehoorende net S vallen de punten A_1 en A_4 samen en de rechte lijn ψ_1 gaat door A_1. Derhalve van de vier herleidbare integralen van het geslacht $p = 2$, die in het algemeen geval bij de involutie J behooren, ontaarden er hier onmiddellijk drie in gewone logarithmische integralen.

De integraal

$$\int \frac{T dx}{\sqrt{\psi_1 \psi_2 \psi_3 \psi_4}},$$

in het algemeen geval van het geslacht $p = 3$, wordt hier eene elliptische integraal van de derde soort, maar de boven aangegeven transformatie bewerkt nog eene verdere herleiding, en men verkrijgt opnieuw eene logarithmische integraal. Inderdaad zal men hebben

$$\int \frac{(25x^2-16x+4)dx}{(5x^2-12x+4)\sqrt{(7x^2-6x+2)(5x^2-2x+3)}} = \tfrac{1}{6}\int \frac{dt}{t\sqrt{1-t}}.$$

Zooals ik in den aanvang aangaf, is de voornaamste voorwaarde voor de herleidbaarheid gevonden door Bolza en door Igel. Ik wil nu laten zien, dat de invariante betrekkingen, die zij afleidden, zonder moeite volgen uit de hier gevonden uitkomsten.

Bolza en Igel beide voeren in de anharmonische verhoudingen $\lambda_{23}, \lambda_{31}, \lambda_{12}$, gevormd door de wortels van ieder paar der kwadratische vormen ψ_1, ψ_2, ψ_3. De anharmonische verhouding λ_{23}, gevormd door de wortels van ψ_2 en van ψ_3, is bepaald door de vergelijking

$$\frac{(\lambda_{23}-1)^2}{A_{22}A_{33}} = \frac{(\lambda_{23}+1)^2}{A_{23}^2},$$

en als men stelt

$$\mu_1 = \frac{\sqrt{\lambda_{23}}+1}{\sqrt{\lambda_{23}}-1} \quad , \quad \sqrt{\lambda_{23}} = \frac{\mu_1+1}{\mu_1-1},$$

zal de constante μ_1 aan de invarianten A_{22}, A_{33}, A_{23} verbonden zijn door de vergelijking

$$\frac{2\mu_1}{\sqrt{A_{22}A_{33}}} = \frac{\mu_1^2+1}{A_{23}}.$$

Nu heeft men

$$\frac{A_{22}}{ca-g^2}=\frac{A_{33}}{ab-h^2}=\frac{A_{23}}{gh-af}$$

en daarom volgens de vergelijkingen (13)

$$\frac{A_{22}}{2P_3{}^2\beta(s-\beta)}=\frac{A_{33}}{2P_2{}^3\gamma(s-\gamma)}=\frac{A_{23}}{-P_2P_3(2\beta\gamma+as)},$$

waar s geschreven is voor $\alpha+\beta+\gamma$.

Op deze wijze verkrijgt men

$$\frac{\mu_1}{\sqrt{\beta\gamma(s-\beta)(s-\gamma)}}=\frac{\mu_1{}^2+1}{-(2\beta\gamma+as)}=\frac{\mu_1{}^2-1}{as}=\frac{\mu_1{}^2}{-\beta\gamma}$$

en men kan nemen

$$\mu_1=-\sqrt{\frac{\beta\gamma}{(\alpha+\beta)(\gamma+\alpha)}},$$

Dienovereenkomstig vindt men

$$\mu_2=\frac{\sqrt{\lambda_{31}}+1}{\sqrt{\lambda_{31}}-1}=-\sqrt{\frac{\gamma\alpha}{(\beta+\gamma)(\alpha+\beta)}},$$

$$\mu_3=\frac{\sqrt{\lambda_{12}}+1}{\sqrt{\lambda_{12}}-1}=-\sqrt{\frac{\alpha\beta}{(\gamma+\alpha)(\beta+\gamma)}},$$

en men besluit tot

$$\frac{\mu_2\mu_3}{\mu_1}=-\frac{\alpha}{\beta+\gamma}.$$

Derhalve geldt tusschen $\mu_1\,\mu_2\,\mu_3$ het stelsel betrekkingen

$$\alpha\mu_1+\beta\mu_2\mu_3+\gamma\mu_2\mu_3=0\,,$$

$$\alpha\mu_3\mu_1+\beta\mu_2+\gamma\mu_3\mu_1=0\,,$$

$$\alpha\mu_1\mu_2+\beta\mu_1\mu_2+\gamma\mu_3=0\,,$$

en als men α, β, γ elimineert, krijgt men als invariante betrekking tusschen de tweedemachtsvormen ψ_1, ψ_2, ψ_3 de vergelijking van Bolza

$$\begin{vmatrix} 1 & \mu_3 & \mu_2 \\ \mu_3 & 1 & \mu_1 \\ \mu_2 & \mu_1 & 1 \end{vmatrix}=1-\mu_1{}^2-\mu_2{}^2-\mu_3{}^2+2\,\mu_1\mu_2\mu_3=0\,.$$

Als deze voorwaarde bevredigd is voor een of andere van de mogelijke bepalingen van μ_1, μ_2, μ_3, zullen de tweedemachtsvormen ψ_1, ψ_2, ψ_3 geschikt zijn, om eene herleidbare integraal te construeeren.

Daar men heeft

$$\sqrt{\lambda_{23}}=\frac{\mu_1+1}{\mu_1-1}=\frac{(\mu_1+1)^2}{(\mu_1{}^2-1)},$$

heeft men ook

$$\sqrt[4]{\lambda_{23}\lambda_{31}} = \frac{(\mu_1+1)(\mu_2+1)}{\sqrt{(\mu_1^2-1)(\mu_2^2-1)}}.$$

Nu volgt uit de vergelijking van BOLZA

$$(\mu_1^2-1)(\mu_2^2-1) = (\mu_1\mu_2-\mu_3)^2$$

en daar

$$\mu_3 = -\frac{\alpha+\beta}{\gamma}\mu_1\mu_2 \quad , \quad \mu_1\mu_2 - \mu_3 = \frac{s}{\gamma}\mu_1\mu_2 \, ,$$

verkrijgt men

$$\sqrt[4]{\lambda_{23}\lambda_{31}} = \frac{\gamma(1+\mu_1+\mu_2+\mu_1\mu_2)}{s\mu_1\mu_2} = \frac{\gamma}{s} + \frac{1}{s\mu_1\mu_2\mu_3}\{\gamma\mu_2\mu_3+\gamma\mu_3\mu_1-(\alpha+\beta)\mu_1\mu_2\}.$$

Als men dergelijke uitkomsten ook neerschrijft voor $\sqrt[4]{\lambda_{12}\lambda_{23}}$ en voor $\sqrt[4]{\lambda_{31}\lambda_{23}}$, vindt men door optelling de vergelijking van IGEL

$$\sqrt[4]{\lambda_{12}\lambda_{31}} + \sqrt[4]{\lambda_{23}\lambda_{12}} + \sqrt[4]{\lambda_{31}\lambda_{23}} = 1 .$$

En wederom, als voor de een of andere van de mogelijke bepalingen der wortelgrootheden deze betrekking geldt, zal eene herleidbare integraal met behulp der tweedemachtsvormen ψ_1, ψ_2, ψ_3 kunnen worden geconstrueerd. De beide voorwaarde-vergelijkingen van BOLZA en van IGEL bevatten tamelijk ingewikkelde wortelgrootheden, en ik zou meenen, dat om de herleidbaarheid van eene gegeven integraal te onderzoeken zij minder geschikt zijn dan de vergelijking (12), die in deze mededeeling werd afgeleid.

Physiologie. — De Heer HAMBURGER biedt, namens den Heer R. BRINKMAN en hemzelf, een opstel aan, getiteld: „*Experimenteele onderzoekingen over de permeabiliteit der nieren voor glucose.*”

III. HET GEHALTE VAN $NaHCO_3$ IN DE DOORSTROOMINGSVLOEISTOF.

In onze eerste mededeeling [1]) over bovenstaand onderwerp werd besproken, hoe wij er toe gekomen zijn een systematisch onderzoek in te stellen naar den invloed van de samenstelling der Ringervloeistof op het retentievermogen der kikvorschnier voor glucose. Bij dit onderzoek bleek o.a., dat de permeabiliteit van de glomerulusmem-

TABEL I.

Invloed van het Calciumgehalte in de RINGER-vloeistof op de retentie van glucose.

% NaCl	% $NaHCO_3$	% KCl	% $CaCl_2$ 6 aq.	Reductie der doorstroomings-vloeistof	Reductie urine Links	Reductie urine Rechts	Verschil
0.6	0.020	0.010	0.000	0.098	0.095	0.096	0
0.6	0.020	0.010	0.001	0.10	0.095	0.094	0 } v. porta renalis afgebonden
0.6	0.020	0.010	0.002	0.090	0.092	0.088	0
0.6	0.020	0.010	0.004	0.090	0.090	0.090	0
0.6	0.020	0.010	0.006	0.098	0.10	0.096	0
Op gelijke wijze met 0.002 % $CaCl_2$ 6 aq. opklimmende tot 0.012 %, evenmin retentie van suiker							
0.6	0.020	0.010	**0.012**	0.098	0.080	0.082	0.017
0.6	0.020	0.010	**0.014**	0.098	0.076	0.075	0.022
0.6	0.020	0.010	**0.015**	0.09	0.060	0.061	**0.030**
0.6	0.020	0.010	**0.016**	0.096	0.066	0.068	**0.030** } v. porta [2]) renalis afgebonden
0.6	0.020	0.010	0.018	0.102	0.102	0.096	0
0.6	0.020	0.010	0.020	0.098	0.10	0.10	0

[1]) HAMBURGER en BRINKMAN: Zittingsverslag der Kon. Akademie v. Wetenschappen van 27 Januari 1917, p. 944.

[2]) Men ziet dus, dat de resultaten het glomerulusproduct betreffen. Men vergelijke het zooeven genoemde opstel p. 946.

braan voor glucose in hooge mate afhankelijk is van het $CaCl_2$-gehalte der doorstroomingsvloeistof en verder, dat ook de KCl- en NaCl-concentratie een rol spelen.

Wij laten hier nog eens een proevenreeks volgen, waaruit de beteekenis van het *Calcium* blijkt en die in onze eerste mededeeling niet werd opgenomen. (Zie tabel I vorige pag.).

Deze proevenreeks werd verricht in Februari—Maart 1917.[1])

Men ziet dat alleen glucoseretentie plaats vond, wanneer het gehalte aan $CaCl_2$. 6 aq. tusschen 0,012°/₀ en 0,016°/₀ bedroeg. De concentratie van het Calcium moet dus een zeer bepaalde wezen en kan slechts weinig varieeren. Intusschen werd van de in de doorstroomingsvloeistof aanwezige ± 0,1°/₀ glucose in maximo 0,03°/₀ glucose teruggehouden.

Om de beteekenis van het *Kalium* in de doorstroomingsvloeistof te onderzoeken, werd bij gelijkblijvend gehalte aan NaCl, $NaHCO_3$ en $CaCl_2$ alleen de KCl-concentratie gevarieerd. Zoo werd dan in de vloeistof, bestaande uit NaCl 0,6°/₀, $NaHCO_3$ 0,02°/₀, $CaCl_2$. 6 aq. 0,15°/₀, glucose 0,1°/₀, KCl toegevoegd in stijgende hoeveelheid. Men vindt nog eenige uitkomsten in Tabel II.

TABEL II.

Invloed van het KCl-gehalte in de RINGER vloeistof. Proeven van Maart 1917.

°/₀ NaCl	°/₀ $NaHCO_3$	°/₀ K Cl	°/₀ $CaCl_2$ 6 aq.	Reductie der doorstroomings-vloeistof	Reductie urine		glucose retentie
					Links	Rechts	
0 6	0.020	0.000	0.015	0.095	0.070	0.072	0.025 °/₀
0.6	0.020	0.000	0.015	0.090	0.068	0.069	0.021
0.6	0.020	0.002	0.015	0.095	0.070	0.070	0.025
0.6	0.020	0.004	0.015	0.115	0.092	0.088	0.025
0.6	0.020	0.006	0.015	0.10	0.098	0.10	0
0.6	0 020	0.006	0.015	0.085	0.080	0.084	0
0.6	0.020	**0.008**	0.015	0.10	0.070	0.070	**0.03**
0.6	0.020	**0.010**	0.015	0.098	0.070	0.070	**0.03**
0.6	0.020	**0.014**	0.015	0.10	0.065	0.070	**0.03**
0.6	0.020	**0.016**	0.015	0.10	0.070	0.075	**0.028**
0.6	0.020	0.018	0.015	0.092	0.094	0.092	0
0.6	0.020	0.020	0.015	0.080	0.070		0.010
0.6	0.020	0.022	0.015	0.098	0.095	0.098	0

[1]) Het is gewenscht te weten of zomer- dan wel winterkikvorschen voor experimenten gebruikt zijn Men vergel. o.a. het Zittingsverslag van 27 Januari 1917, p. 949.

Laat men dus uit de Ringervloeistof, die *de goede concentratie aan* $CaCl_2 . 6\ aq.$ bevat, nl. 0,015°/₀ (zie tabel I), het Kalium geheel weg, dan wordt nog glucose teruggehouden, en wel ± 0,02°/₀ ; stijgt men nu met het KCl tot 0,005—0,006°/₀, dan wordt alle glucose doorgelaten ; stijgt men verder, dan wordt bij KCl 0,008—0,017°/₀ de maximale hoeveelheid glucose (0 3°/₀) teruggehouden ; bij hoogere KCl-concentratie wordt de retentie weer minder.

Wij zien dus, dat het Kalium niet absoluut noodzakelijk is; [1]) de voornaamste beteekenis van het K der doorstroomingsvloeistof ligt hier waarschijnlijk in de balanceering van te groote hoeveelheden Ca.

Dat ook de concentratie van het NaCl een rol speelt, bleek uit onze eerste mededeeling.

De samenstelling van de aldus gevonden doorstroomingsvloeistof kon echter bezwaarlijk als een optimale beschouwd worden. *Immers uit een doorstroomingsvloeistof met* 0,1°/₀ *glucose werd slechts hoogstens* 0,03 °/₀ *teruggehouden.* En deze retentie werd nog kleiner, wanneer de concentratie der glucose in de doorstroomingsvloeistof verlaagd werd. De reden, waarom nog proeven met glucose-concentraties lager dan 0,1 °/₀ werden verricht, was hierin gelegen, dat de normale glucose-concentratie van kikvorschbloed van 0,03—0,06°/₀ bedraagt. Doorstroomden wij nu met een glucoseconcentratie van 0,03—0,04°/₀, dan werd geen 0,03 °/₀ teruggehouden, doch hoogstens 0,015 °/₀. De glucoseretentie bleek dus afhankelijk van de glucoseconcentratie der doorstroomingsvloeistof; wordt de concentratie hierin kleiner, dan wordt ook de retentie naar evenredigheid geringer. Ondanks zeer talrijke proefnemingen gelukte het niet, een glucosevrij glomerulusfiltraat te verkrijgen. Maar ook wanneer met 0,1 °/₀ glucose werd doorstroomd en verder de bovengevondene gunstige Ca- en K-concentraties werden gebruikt, kwam het niet zelden voor, en wel bepaaldelijk in den zomer, wanneer de kikvorschen in slechte conditie verkeerden, dat zelfs geen of weinig glucose werd teruggehouden. Waarschijnlijk hadden wij dus de gunstigste samenstelling der Ringervloeistof nog niet in de hand.

---

[1]) Wanneer dit wel het geval is voor de doorstroomingsvloeistof voor het hart, dan verwondert ons dit niet; immers het hart gebruikt Kalium bij den spierarbeid; bij de nier, die in hoofdzaak niet anders is dan een passief, zij het dan ook gecompliceerd en gevoelig levend filter, is het iets anders. Intusschen moet hetzelfde arterieele bloed alle organen voorzien en voor ieder beschikbaar hebben, wat het behoeft. Zoo is het te begrijpen, dat de optimale kunstmatige doorstroomingsvloeistof niet voor ieder orgaan afzonderlijk dezelfde samenstelling behoeft te bezitten.

Verhooging der gebruikelijke $NaHCO_3$-concentratie.

Wij hebben daarom getracht, onze doorstroomingsvloeistof te verbeteren. De invloed van $CaCl_2$, KCl en NaCl was reeds nagegaan; *het lag voor de hand, thans den invloed van de concentratie van het $NaHCO_3$ te onderzoeken.*

Sedert RINGER heeft men algemeen aangenomen, dat in kunstmatige doorstroomingsvloeistoffen het $NaHCO_3$ noodzakelijk is. Ook wij hebben bij de onderhavige onderzoekingen gevonden, dat het in de doorstroomingsvloeistof niet gemist kan worden.

Zooals bekend is, bestaat de functie van het $NaHCO_3$ o.a. in de onderhouding van een zeer lichte actueele alcaliciteit der lichaamsvloeistoffen, welke anders tengevolge van de voortdurende zuurvorming in een zure reactie zou overgaan. Het werkt evenals het serumeiwit als buffer; men spreekt ook van tampon, van moderator. Verder moet men misschien nog een specifieke HCO_3'-werking aannemen. (E. LAQUEUR).

Reeds blijkt theoretisch, dat een concentratie van $NaHCO_3$ 0,01 %₀ te klein is om als voldoende buffer of moderator te kunnen dienen. Wij komen hierop later terug in verband met andere meer theoretische beschouwingen.

RINGER zelf voegde 5 cc. van een 1 procents $NaHCO_3$-oplossing bij 100 cc. vloeistof. TYRODE gebruikte zelfs 0,1 % $NaHCO_3$. Maar toch wordt in het algemeen in de Ringervloeistof 0,02 % $NaHCO_3$ aangewend.[1]) Dat nu de bij kikvorschen gebruikelijke $NaHCO_3$-concentratie van 0,02 % voor de nierdoorstrooming inderdaad te gering is, konden wij op de volgende wijze langs experimenteelen weg uitmaken.

Voegt men nl. bij een doorstroomingsvloeistof van de samenstelling NaCl 0,6 %, $NaHCO_3$ 0,02 %, $CaCl_2$. 6 aq. 0,015 % een weinig neutraalrood,[2]) dan is de kleur van den indicator oranjegeel (zwak alcalisch), wat overeenkomt met $[H^{\cdot}] = 1.10^{-8}$; men moet daarbij uitgekookt aqua dist. gebruiken en de absorptie van CO_2 beletten. Het is nu voldoende deze vloeistof even met lucht te schudden, of haar door een stukje gummibuis te leiden, en de kleur slaat in rose om, hetgeen wijst op een zure reactie van $[H^{\cdot}] > 1.10^{-7}$. Is men echter met de bereiding der bovengenoemde vloeistof voorzichtig,

---

[1]) Vergl. bijv. BAYLISS: Principles of general Physiology, 1916, p. 211.
Ook ZWAARDEMAKER en zijn medewerkers gebruiken deze concentratie van 0.02 %. (Zie bijv. Zittingsverslagen 1916, 28 April, 27 Mei, 30 Sept.).

[2]) Zooals bekend, is de kleur van dezen vitalen indicator bij $[H^{\cdot}] = 1.10^{-7}$ rose, bij $[H^{\cdot}] = 1.10^{-8}$ oranjegeel en bij $[H^{\cdot}] = 1.10^{-9}$ geel.

dan gelukt het de reactie der vloeistof zwak alcalisch te houden. Wordt nu de nier met die vloeistof doorstroomd, dan wordt zij blijkens de roode kleur, die deze gaat aannemen, zeker zuur en ook de in de urine overgegane zure stofwisselingsproducten kleuren na eenigen tijd den indicator rood. Wij hebben de oxygenatie bij de proef zoo intensief mogelijk gemaakt om sterker zure stofwisselingsproducten zooveel mogelijk te elimineeren, maar hierdoor gelukte het niet de reactie der urine neutraal of licht alkalisch te houden. *Hoe staat het nu met de reactie der urine van den normalen kikvorsch?*

Spuit men 1 cc. eener verzadigde waterige neutraalroodoplossing in den ruglymphzak, dan ziet men bij onderzoek na $^1/_2$ uur het volgende: huid, spieren, hersenen en ruggemerg zijn rose, darm geel en rose, al naar de plaats en sterkte der peristaltiek, maar de urine is geel, en heeft dus, zij het dan ook een geringe alcaliciteit. Dat de normale reactie van de kikvorschurine licht alcalisch is, blijkt ook, als men de urine onderzoekt, die verkregen is door de blaas van kikvorschen uit te drukken en daarna de reactie te onderzoeken. Doorstroomt men nu, zooals wij tot dusverre deden, met een RINGER-vloeistof, die 0,02 $^0/_0$ $NaHCO_3$ bevat, een hoeveelheid, die ook voor het hart pleegt gebruikt te worden, dan wordt de urine na eenigen tijd constant rose, dus zuur. *We zien dus, dat de bufferwaarde van 0,02 $^0/_0$ $NaHCO_3$ niet groot genoeg is. Het bleek nu, dat de vorming van te zure urine en de opheffing van het retentievermogen der nier voor glukose hand aan hand gingen.* Als voorbeeld citeeren wij hier de volgende proef:

Doorstrooming van uit de aorta met een oplossing van NaCl 0,6 $^0/_0$, $NaHCO_3$ 0,02 $^0/_0$, KCl 0,01 $^0/_0$, $CaCl_2$.6 aq. 0,016 $^0/_0$, en glucose 0,098 $^0/_0$; verzadigd met O_2; geen gummislang gebruikt; de kleur der doorstroomingsvloeistof is oranje door neutraalrood. De eerste urine is geel en heeft een reductie van 0,06 $^0/_0$; de latere is rood en heeft een reductie van 0,090 $^0/_0$, m. a. w. *nu de urine zuur geworden is, blijkt de nier het vermogen om glucose terug te houden, te missen.*

Het lag nu voor de hand het $NaHCO_3$-gehalte der doorstroomingsvloeistof gaandeweg te verhoogen. Het werd op **0,090** $^0/_0$ gebracht. We hadden dus nu een doorstroomingsvloeistof van de volgende samenstelling: NaCl 0,6 $^0/_0$, $NaHCO_3$ 0,90 $^0/_0$, KCl 0,010 $^0/_0$, glucose $\pm$ 0,1 $^0/_0$ en moesten toen weer de daarbij passende $CaCl_2$.6 aq.-concentratie zoeken. Tabel III bevat de resultaten dier proeven.

Vooreerst ziet men, dat thans een veel grootere hoeveelheid glucose wordt teruggehouden, dan tot dusverre het geval was. De hoeveelheid bedraagt zelfs tot 0,079 $^0/_0$. Doch daarvoor is dan ook een concentratie van $CaCl_2$.6 aq. noodig van 0,024—0,030 $^0/_0$.

TABEL III.

Invloed van verhooging der $NaHCO_3$-concentratie.

Doorstrooming vanuit de aorta met NaCl 0,6 %, $NaHCO_3$ **0,090** %, KCl 0,010 % en $CaCl_2 . 6$ aq. van 0,020 %—0,050 %; kleur der doorstroomingsvloeistof oranje-geel door neutraalrood.

(Proeven van Juni—Juli 1917.)

$CaCl_2 . 6$ aq.	Reductie doorstroomingsvloeistof.	Reductie urine.	Verschil.	Kleur urine.[1]
0.020	0.100	0.098	0.020 %	kleurloos
0.020	0.105	0.080	0.025	kleurloos
0.022	0.105	0.080	0.025	kleurloos
0.024	0.115	0.062	**0.053**	lichtgeel
0.025	0.100	0.040	**0.060**	lichtgeel
0.025	0.10	0.041	**0.059**	geel
0.026	0.115	0.058	**0.057**	geel
0.028	0.115	0.064	**0.051**	groengeel
0.028	0.111	0.052	**0.059**	geel
0.030	0.105	0.042	**0.063**	lichtgeel
0.030	0.105	0.026	**0.079**	lichtgeel
0.030	0.105	0.031	**0.074**	lichtgeel
0.031	0.115	0.102	0.013	kleurloos
0.032	0.115	0.10	0.005	zeer lichtgeel
0.032	0.115	0.091	0.024	kleurloos
0.035	0.10	0.089	0.011	kleurloos
0.040	0.102	0.090	0.022	eerst lichtgeel later kleurloos
0.045	0.098	0.075	0.023	kleurloos
0.050	0.098	0.080	0.018	kleurloos

Beneden deze concentratie en er boven wordt weinig teruggehouden. De voor maximale glucose-retentie noodzakelijke $CaCl_2.6$ aq. concentratie is dus gestegen van 0,015 % (verg, tabel I en II) tot 0,024—0,030 %. Dit kan niet verwonderen. Immers de concentratie der $Ca^{\cdot\cdot}$-ionen wordt door $NaHCO_3$ teruggedrongen en aan de $Ca^{\cdot\cdot}$-ionen moet een belangrijke invloed worden toegeschreven. Men

[1]) Op de beteekenis van deze kolom komen wij hieronder (p. 10) nög terug.

kan dus zeggen, dat door verhooging van het $NaHCO_3$-gehalte, bij een doorstroomingsvloeistof met ± 0,10 % glucose, de maximale retentie van 0,03 % tot gemiddeld 0,06 % is gestegen.

Verdere verhooging der $NaHCO_3$-concentratie.

Echter zijn wij bij dezen graad van verhooging der $NaHCO_3$-concentratie niet gebleven. *Wij hebben n.l. de titratie-alcaliciteit van onze doorstroomingsvloeistof gelijk gemaakt aan die van kikvorschserum.*

Tot dit doel werd kikvorschserum getitreerd met $^1/_{25}$ normaal wijnsteenzuur, met neutraalroodpapier als indicator, volgens de methode van SNAPPER [1]). Voor 1 cc gedefibrineerd, slechts weinig haemolytisch kikkerserum was 0,85 cc $^1/_{25}$ normaal wijnsteenzuur noodig. De titratie-alcaliciteit van kikvorschserum is dus gelijk aan die van een 0,034 norm. of een 0,285 % $NaHCO_3$-oplossing. Wij hebben dus aan onze doorstroomingsvloeistof een $NaHCO_3$-concentratie gegeven van 0,285 %; om een daardoor veroorzaakte verhooging van osmotische drukking te voorkomen, werd het NaCl-gehalte tot 0,5 % verlaagd. Ook nu lag het voor de hand, dat de passende $CaCl_2$.6 aq. concentratie weer zou moeten stijgen, daar de concentratie der vrije $Ca^{..}$-ionen opnieuw zou worden teruggedrongen.

Het resultaat ziet men in tabel IV.

De maximum hoeveelheid glucose begint teruggehouden te worden bij $CaCl_2$.6 aq. 0,030 %; deze concentratie ligt dus nog iets hooger dan wanneer $NaHCO_3$ 0,09 % gebruikt werd (toen n.l. was, zooals uit tab. III blijkt, de concentratie van $CaCl_2$.6 aq., 0,024 %).

Intusschen bleek in tabel III, dat wanneer men het gehalte aan $CaCl_2$.6 aq. boven 0,030 % liet stijgen, de glucoseretentie ging afnemen. In tabel IV daarentegen, waar een hooger $NaHCO_3$-gehalte gebruikt werd, n.l. 0,285 % in plaats van 0,090 %, wordt dit verschijnsel niet waargenomen; zelfs wanneer het $CaCl_2$.6 aq. gehalte tot 0,080 % klimt, blijft de glucoseretentie nog vrijwel onveranderd hoog, n.l. gemiddeld 0,07 %. Men zal geneigd zijn aan te nemen, dat dit geschiedt doordien in het laatste geval de gunstigste $Ca^{..}$-ionen-concentratie zich automatisch instelt. Trouwens wanneer door de Ringer-vloeistof, die 0,285 % $NaHCO_3$ en 0,080 % $CaCl_2$.6 aq. bevat, eenigen tijd zuurstof wordt gevoerd, dan ontstaat een neerslag van $CaCO_3$ [2]). De volgende physisch-chemische beschouwing verduidelijkt den toestand.

---

[1]) J. SNAPPER: Biochemische Zeitschrift **51**, (1913), 88.

[2]) Wij hebben bij gelegenheid van Ultrafiltratie van bloedserum steeds opgemerkt, dat het waterheldere ultrafiltraat door schudden met lucht troebel wordt tengevolge van afscheiding van $CaCO_3$ dat door CO_2 in oplossing werd gehouden.

TABEL IV.

Invloed van nog sterkere verhooging der $NaHCO_3$-eoncentratie.

Doorstrooming met NaCl 0,5 %, KCl 0,010 %, $NaHCO_3$ **0,285** %, $CaCl_2 . 6$ aq. 0,028—0,080 %, glucose ± 0,1 %.

Alle oplossingen zijn wederom gemaakt in uitgekookt gedistilleerd water en verzadigd met zuurstof.

(Proeven van Juli 1917.)

$\%CaCl_2.6$ aq.	Reductie doorstroomings-vloeistof.	Reductie urine.	Verschil.
0.028	0.145	0.130	0.015
0.028	0.091	0.076	0.015
0.030	0.091	0.038	**0.055**
0.030	0.092	0.027	0.065
0.032	0.088	0.066	0.022
0.032	0.091	0.056	0.035
0.034	0.098	0.042	0.056
0.034	0.091	0.040	0.051
0.036	0 098	0.052	0.046
0.036	0.125	0.040	0.085
0.038	0.125	0.035	0.090
0.040	0.106	0.031	0.075
0.042	0.105	0.029	0.076
0.044	0.105	0.045	0.060
0.048	0.105	0.035	0.070
0.050	0.105	0.031	0.074
0.052	0.105	0.053	0.052
0.056	0.105	0.050	0.055
0.060	0.115	0.062	0.053
0.064	0.115	0.058	0.057
0.080	0.115	0.041	0.074

$$\frac{[Ca^{\cdot\cdot}]\,[HCO_3']^2}{H_2CO_3} = K, \text{ of } \frac{[Ca^{\cdot\cdot}]\,[HCO_3']}{[H^{\cdot}]} = K_2.$$

De laatste formule leert, dat de concentratie der vrije calcium-

ionen alleen afhankelijk is van de concentratie der $H^{\cdot}$ ionen en der HCO_3'ionen, of ook, dat de hoeveelheid calciumzout onverschillig is, wanneer [$H^{\cdot}$] en [HCO_3'] een bepaalde doelmatige verhoudingswaarde bezitten. Wij zien dus, dat een buffersysteem voor $Ca^{\cdot\cdot}$-ionen in deze vloeistof moet bestaan.

Om nog eens te herhalen: voor de instandhouding eener goede $Ca^{\cdot\cdot}$-ionen-concentratie blijkt niet alleen de HCO_3'-ionen-concentratie maar ook de H'-ionen-concentratie van belang te zijn. Een doelmatige regulatie van de H'-ionen-concentratie is onder onze omstandigheden, waar ter wille van een goede functioneering der nier de vloeistof met O_2 verzadigd moet zijn, niet zoo eenvoudig en zal nog nader moeten worden onderzocht.

Een experimenteele bevestiging van onze voorstelling werd nog verkregen door bepalingen van het electrisch geleidingsvermogen van het systeem $NaHCO_3$ en $CaCl_2$. Daarover in een volgende mededeeling.

Intusschen is in de Ringervloeistof de toestand meer gecompliceerd dan in het systeem $CaCl_2$ en $NaHCO_3$, vooral doordien een in de vloeistof niet onbelangrijke hoeveelheid NaCl aanwezig is. Daardoor wordt de bepaling van het gehalte der vrije Ca-ionen vrij ingewikkeld.

Het schijnt, dat het evenwicht van het voor het leven zoo belangrijke systeem $CaCl_2$, $NaHCO_3$ en NaCl tot dusverre niet is bestudeerd. Wij stellen ons voor, later op dit onderwerp terug te komen. *In elk geval echter hebben wij nu een doorstroomingsvloeistof gekregen, waarbij van de* 0,10 °/₀ *glucose gemiddeld* 0,07 °/₀ *wordt teruggehouden, en waarin zich automatisch die $Ca^{\cdot\cdot}$-ionen concentratie instelt, waarbij van* 0,10 °/₀ *glucose ongeveer* 0,07 °/₀ *wordt teruggehouden.*

Met deze doorstroomingsvloeistof is het gelukt, wat tot dusverre niet het geval was, nl. een *suikervrije urine* te verkrijgen. Volgens BANG[1]) geeft het kikvorschbloed een reductie, welke overeenkomt met 0,03—0,05 °/₀ glucose. Dienovereenkomstig vonden wij in September een reductiewaarde 0,04—0,06 °/₀. De vraag rees nu: zal de nier in staat zijn om uit een Ringervloeistof van de zooeven genoemde samenstelling en bedeeld met 0.05 °/₀ glucose *alle* suiker tegen te houden? Het gelijkluidende resultaat van 10 proeven was, dat dit inderdaad het geval was.

Ook werd alle glucose nog teruggehouden, wanneer de Ringervloeistof 0,06 °/₀ glucose bevatte.

---

1) J. BANG, Der Blutzucker 1913. J. F. BERGMANN, Wiesbaden.

Het zal nu van belang zijn na te gaan, hoe hoog de hyperglykaemie zal kunnen opgevoerd worden, voordat glycosurie optreedt of anders uitgedrukt, *hoever de tolerantie der nier voor suiker gaat.*

Het feit, dat men door de samenstelling der Ringervloeistof te wijzigen den colloidalen toestand van het glomerulusepithelium zoodanig kan beheerschen, dat het al of niet suiker doorlaat, schijnt ons van groot belang; want thans is het overbodig geworden om ter verklaring van de physiologische glucoseretentie aan te nemen, dat zich in het bloedvocht stoffen bevinden, die de glucose in colloidale verbinding vasthouden en in dien vorm de glomerulusmembraan niet kunnen passeeren. Dat deze onderstelling niet meer noodig is zal voldoening schenken, nadat MICHAËLIS en RONA door dialyseproeven en wij door ultrafiltratie gevonden hebben, dat perkamentpapier en ultrafilters van celloïdine, alle in het bloedvocht aanwezige glucose doorlaten, waarmede intusschen, gelijk wij opmerkten [1]) nog niet streng bewezen is, dat de suiker niet kan voorkomen in een verbinding met een serumbestanddeel, die wel doorgelaten wordt door deze beide membranen, doch niet door het glomerulusepithelium. Thans echter is aangetoond, dat het glomerulusepithelium de glucose als zoodanig kan tegenhouden.

Zoo staat men hier dus voor een *nieuwen vorm van permeabiliteit*: cellen, in casu het glomerulusepithelium, laten wel zouten door, doch de eveneens krystalloide suiker niet; wat in casu zeker doelmatig is, want hierdoor wordt een voor de voeding noodzakelijke stof in de circulatie gehouden. Voor zoover wij kunnen zien, vinden wij ons hier geplaatst tegenover een geval, dat tot dusverre niet is waargenomen. Het darmepithelium toch en ook het peritoneum en de pleura laten zoowel zouten als glucose door; de roode bloedlichaampjes van de meeste dieren laten noch zouten, noch suiker door. [2]) Alleen sommige bloedlichaampjes, nl. van mensch, aap en hond schijnen tot op zekere hoogte doorlaatbaar voor suiker.

Eindelijk willen wij nog op een ander verschijnsel de aandacht vestigen. Bestudeert men namelijk tabel III, dan ziet men, dat niettegenstaande de doorstroomingsvloeistof met neutraalrood was bedeeld, meestal een kleurlooze urine werd verkregen. In die gevallen was het neutraalrood dus door het glomerulusepithelium teruggehouden. Dat de urine inderdaad vrij van neutraalrood was,

---

[1]) Vergel. onze meergenoemde eerste mededeeling in deze Verslagen p. 945.

[2]) Alleen zijn de bloedlichaampjes permeabel voor de ionen van zouten en dan nog uit zich die permeabiliteit in beperkte mate.

bleek uit het feit dat noch toevoeging van zuur, noch die van alkali aan de opgevangen urine kleuring ten gevolge had.

We mogen dus aannemen, dat *wanneer de* $NaHCO_3$*-concentratie groot genoeg is,* de glomerulusmembraan impermeabel is voor het colloidale neutraalrood. Bedraagt het $NaHCO_3$-gehalte slechts 0,02 °/₀, dan is het glomerulusfiltraat rood, omdat de Ringervloeistof bij de doorstrooming te zuur wordt. Dat dit werkelijk slechts een glomerulusproduct is, blijkt bij afbinding van de v. porta renalis; immers dan wordt een afscheiding van urine door het tubulusepithelium voorkomen (vergel. onze eerste mededeeling [1])). Blijkens tabel III was echter bij enkele proeven de urine geel, maar deze kleuring was afkomstig van neutraalrood, dat door het tubulusepithelium wordt uitgescheiden, zooals ook uit de proeven van HÖBER en KÖNIGSBERG blijkt, waarover aanstonds nader.

Onze proeven werpen ook licht op de tegenspraak tusschen de resultaten der proeven van GERZOWITSCH [2]) en die van HÖBER [3]).

GERZOWITSCH namelijk loste neutraalrood op in gewone Ringer-vloeistof, waarvan de samenstelling niet wordt opgegeven, en verkreeg bij *arterieele* doorstrooming een *„gekleurd"* glomerulusfiltraat; of die kleur rood was of geel-oranje, deelt hij niet mede. HÖBER daarentegen bracht bij normale kikvorschen neutraalrood in den ruglymphzak en zag bij mikroskopisch onderzoek van de kapselruimte een *„kleurloos"* glomerulusfiltraat.

Waarschijnlijk laat zich de tegenspraak aldus verklaren: GERZOWITSCH gebruikt „eine für den Frosch physiologische Ringerlösung". Dat moet wel geweest zijn eene die 0,02 °/₀ $NaHCO_3$ bevatte (zie boven, p. 481) en deze geeft een zure dus rose gekleurde urine. HÖBER en KÖNIGSBERG echter werkten onder physiologische voorwaarden, immers door de kikvorschen stroomde normaal bloed; alleen was een vitale kleurstof in den ruglymphzak gebracht. Het door hen verkregen glomerulusfiltraat was, evenals bij ons, kleurloos, doch bij de voortbeweging door de buisjes werd het van neutraalrood voorzien, dat door het epithelium der tubuli werd afgescheiden. Dit zou dan in overeenstemming zijn met de gele kleur der urine, welke wij kregen toen onder nagenoeg physiologische voorwaarden, d.w.z. met een doelmatige Ringervloeistof, doorstroomd werd.

SAMENVATTING.

1. Wanneer men de kikvorschnier doorstroomt met de gebruikelijke Ringervloeistof, waarvan het $NaHCO_3$-gehalte 0,02 °/₀ pleegt te bedragen, dan blijkt van 0,1 °/₀ glucose, hoogstens 0,03 °/₀ te worden teruggehouden (tabel II), hoe gunstig men ook het Ca- en K-gehalte der doorstroomingsvloeistof laat varieeren.

Een aanzienlijke verbetering van de glucoseretentie nu kan men

---

[1]) Zittingsverslag van 27 Januari 1917.

[2]) GERZOWITSCH: Zeitschr f. Biologie, 66, 391, (1916).

[3]) HÖBER und KÖNIGSBERG: Pflügers Archiv **108**, 324, (1905).

bereiken, wanneer het $NaHCO_3$-gehalte der doorstroomingsvloeistof wordt opgevoerd van 0,02 °/₀ *op* 0,090 °/₀.

2. *Proeven met neutraalrood leeren, dat de oorzaak van dit verschijnsel samenhangt met de reactie van de doorstroomingsvloeistof.* Bezit deze een zoo geringe alcaliciteit (een zoo geringe bufferwaarde), dat zij bij de doorstrooming gemakkelijk zuur gaat worden, dan vertoont de gevormde urine een zure reactie (het neutraalrood wordt rose) en wordt geen of slechts weinig glucose teruggehouden. Voert men echter het $NaHCO_3$-gehalte op tot 0,090 °/₀, dan blijft de kunstmatige urine alkalisch (het neutraalrood blijft geel) *en wordt van de* ± 0,1 °/₀ *glucose ongeveer* 0,06 °/₀ *glucose tegengehouden.*

Om deze gunstige uitkomst te verkrijgen moet echter ook het Ca-gehalte, waarvan tot dusverre (zie tab. 1) de optimale hoeveelheid $CaCl_2$.6 aq. 0,015 °/₀ bedroeg, tot 0,024—0,030 °/₀, maar niet hooger, worden opgevoerd (tabel III). Dat bij stijging van het $NaHCO_3$-gehalte een vermeerdering van $CaCl_2$-toevoeging noodzakelijk is, kan niet verwonderen, daar een stijging van het $NaHCO_3$-gehalte een terugdringen der dissociatie van het $CaCl_2$ tengevolge heeft en een voldoende concentratie der $Ca^{\cdot\cdot}$-ionen in de doorstroomingsvloeistof van groote beteekenis is.

3. *Nog wat meer glucose dan* 0,06°/₀ *kan de nier terughouden, wanneer men het $NaHCO_3$-gehalte op* 0,285°/₀ *brengt, d. i. de concentratie, welke aan de titratiealcaliciteit van kikvorschserum beantwoordt.* Doch ook dan moet wederom meer $CaCl_2$. 6 aq. toegevoegd worden, nl. *minstens* 0,030°/₀.

4. Interessant is, dat in tegenstelling met de proeven, waarbij 0,090°/₀ $NaHCO_3$ gebruikt werd (tabel III), thans, nu 0.285°/₀ aanwezig is, toevoeging van meer $CaCl_2$. 6 aq. dan 0,030°/₀ zelfs van veel meer, geen schade doet aan de retentie (tabel IV). Men heeft reden om aan te nemen, dat de optimale $Ca^{\cdot\cdot}$-ionen-concentratie zich bij ruimere toevoeging van $CaCl_2$ automatisch instelt. *De Ringervloeistof in het laatste geval, waarbij van* ± 0,1°/₀ *glucose gemiddeld* 0,07°/₀ *werd tegengehouden, had de volgende samenstelling : NaCl* 0,5°/₀, *$NaHCO_4$* 0.285°/₀, *KCl* 0,01°/₀, *$CaCl_2$* . 6 *aq.* 0,040°/₀.

5. *Bevatte deze doorstroomingsvloeistof* 0,05°/₀ *glucose,* de concentratie, die gemiddeld in kikvorschbloed voorkomt, *dan werd een suikervrije urine verkregen.* Zelfs was dit het geval, wanneer de Ringervloeistof 0,06°/₀ glucose bevatte.

6. Dit resultaat schijnt ons belangwekkend uit een physiologisch-klinisch en uit een algemeen biologisch oogpunt; uit een physiologisch-klinisch oogpunt, omdat het tegenhouden van suiker door de nier nu teruggebracht is tot een permeabiliteitsverschijnsel, en dus de onderstelling eener binding van glucose door een der serumbestanddeelen (sucre virtuel van LÉPINE) geheel overbodig is geworden. Blijkbaar bepaalt de chemische samenstelling der doorstroomingsvloeistof den toestand van het glomerulusepithelium en daarmede de permeabiliteit der membraan voor suiker.

De resultaten zijn belangwekkend uit een algemeen biologisch oogpunt, omdat men zich hier geplaatst ziet voor een nieuwen vorm van permeabiliteit, eene namelijk, waarbij cellen onder physiologische voorwaarden, hoewel gemakkelijk doordringbaar voor zouten, ondoordringbaar zijn voor de eveneens kristalloïde glucose, *een permeabiliteitsvorm tot dusverre niet waargenomen en in casu zeer doelmatig.*

Physiologisch Laboratorium.

Groningen, September 1917.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N°. 152*a* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: P. G. CATH en H. KAMERLINGH ONNES: „*Over het meten van lage temperaturen.* XXVII. *Dampspanningen van waterstof in de nabijheid van het kookpunt en tusschen het kookpunt en de kritische temperatuur*". (*Vervolg*).

§ 4. *Uitkomsten.* In de onderstaande tabel vindt men een samenvatting der verkregen uitkomsten. De temperaturen zijn, met behulp van de correcties berekend uit de Leidsche compressibiliteitsbepaling voor Helium [1]), herleid op de absolute temperatuurschaal. Wij betuigen onzen vriendelijken dank aan den Heer J. M. BURGERS voor de zorg aan het regelen der temperaturen besteed.

TABEL I.

Dampspanning van waterstof tusschen kookpunt en kritische temperatuur.

No	θ	T	p (in c.M.)	p (in atm.)	ΔT (ber.-waarg.)
I	−248°.50 K.	24°.59 K.	219.92	2.8937	+0.05
II	247.48	25.61	267.99	3.5262	−0.04
III	246.65	26.44	319.80	4.2080	+0.02
IV	245.87	27.22	370.65	4.8770	+0.02
V	245.80	27.29	376.30	4.9524	+0.03
VI	245.68	27.41	384.32	5.0566	+0.02
VII	244.70	28.39	475.46	6.2561	+0.25
VIII	243.22	29.87	601.52	7.9148	+0.17
IX	241.73	31.36	748.42	9.8476	+0.05
	241.07	32.02	822.6	10.825	+0.03
	240.49	32.60	893.1	11.752	+0.01
	240.16	32.93	936.4	12.322	0.00

1) Meded. No 102*b*. Zitt.versl. Dec. 1907.

2) Med. No 44.

De opgaven der drukken hebben betrekking op internationale cMs kwik van 0° C., waarbij voor de herleiding van de kwikzuilen, die op de messingstaven werden afgelezen, gebruik gemaakt werd van den uitzettingscoefficient 0,000163, en op internationale atmosferen; de internationale atmosfeer te Leiden daarbij stellende op 75,9488 cMs kwik van 0° C. In de tabel zijn ook opgegeven de waarden in de nabijheid van het kritisch punt, gevonden in Meded. N°. 151*b*.

Wat de onafhankelijkheid van den condensatiedruk van de gecondenseerde hoeveelheid betreft, kunnen we volstaan met de volgende gegevens:

TABEL II.

T	*p* (in atm.)	hoeveelheid
31°.36 K.	9.8476	weinig vloeist.
31.35	9.8431	veel vloeist.
27.22	4.8770	weinig vloeist.
27.22	4.8759	veel vloeist.

Deze opgaven hebben betrekking op 2 bepalingen en de verschillen, die in beide gevallen werden waargenomen, verraden geen stelselmatige afwijking in dien zin als bij verontreiniging van de waterstof bijv. te verwachten zou zijn.

Bij de voorstelling van de waarnemingen door een formule mochten wij ons verheugen in de vriendelijke hulp van Prof. VERSCHAFFELT, die met

$$T \log p = -56{,}605 + 3{,}8015\,T - 0{,}10458\,T^2 + 0{,}003321\,T^3 - 0{,}00005102\,T^4.$$

(*p* uitgedrukt zijnde in internationale atmosferen) een voldoende overeenstemming met de waarnemingen verkreeg [1]).

De afwijkingen, in graden omgerekend, zijn echter (in het bijzonder bij VII en VIII) grooter dan men op grond van de inrichting der metingen verwachten mocht. Voorshands moeten wij, daar het geldt de afwijkingen niet alleen van een formule, doch van eene eenvoudig vloeiende lijn, aannemen, dat bij VII en VIII hiervan een of andere niet opgehelderde experimenteele fout de oorzaak is.

§ 5. *Bepaling van het kookpunt van Waterstof.* Ten einde onze bepalingen bij die van Meded. N°. 137*d* aan te sluiten hebben wij

---

[1]) Volgens deze formule is de kritische druk (bij $T_k = 33°{,}18$ K.) $p_k = 12{,}75$ int. atm. In Meded. N°. 151*c* werd gevonden 12,80 atm.

met denzelfden dampspanningstoestel en denzelfden cryostaat, als door KAMERLINGH ONNES en KEESOM gebruikt werden, twee reeksen *A* en *B* van bepalingen verricht, van welke *B* in de onmiddellijke nabijheid van het kookpunt valt. De uitkomsten waren:

TABEL III.
Dampspanning van waterstof in de nabijheid van het kookpunt.

N°.	θ	T	p (in c.M.)	p (in atm.)	ΔT (ber.-waarg.)	KAMERLINGH ONNES en KEESOM
A_1	$-252^\circ.47$	$20^\circ.62$ K.	81.094	1.0670	-0.01	
B_1	252.52	20.57	80.336	1.0571	$+0.01$	
B_2	252.59	20.50	78.532	1.0333	0.00	
B_3	252.69	20.40	76.224	1.0030	0.00	
		20.39	76.000	1.0000	0.00	20.35
B_4	252.88	20.21	72.876	0.9589	$+0.04$	
A_2	254.06	19.03	50.227	0.6609	$+0.02$	19.01
A_3	256.15	16.94	23.251	0.3059	0.00	16.93
A_4	257.73	15.36	11.402	0.1498	0.00	15.35
A_5	258.89	14.20	6.180	0.08132	$+0.01$	14.2

De seriën A en B zijn met verschillende heliumthermometers verricht. De goede aansluiting van beide mag als een waarborg voor de juistheid worden beschouwd.

In de 5e kolom zijn de afwijkingen opgenomen van de in § 3 aangegeven formule omgerekend in graden; in de 6e waarnemingen van KAMERLINGH ONNES en KEESOM in Meded. N°. 137*d*, gecorrigeerd op de onmiddellijk nader aan te geven wijze.

Uit de gegevens van Tabel III volgt voor het kookpunt, als in de tabel geïnterpoleerd wordt: $T = 20^\circ 39$ K. In Meded. N°. 137*d* werd gevonden $20^\circ.33$ K. Tot opheldering van het verschil kunnen wij partij trekken van de waarneming van Pt'_I, die zich bij dit onderzoek tegelijk met den dampspanningstoestel in het bad van vloeibare waterstof bevond. Bij het onderzoek van KAMERLINGH ONNES en KEESOM, die de temperaturen met behulp van Pt'_I, bepaalden, werd gevonden bij

$$p_{coëx} = 78.91 \text{ cM.} \quad W_{Pt\,I'} = 1.928\ \Omega,$$

terwijl bij ons onderzoek door interpolatie gevonden wordt:

$$p_{coëx} = 78.91 \text{ cM.} \quad W_{Pt_{I'}} = 1.9304\ \Omega$$

waaruit met 0.00115 Ω = 0.01 graad volgt, dat het verschil KAMERLINGH ONNES en KEESOM — CATH en KAMERLINGH ONNES —0,02 graad bedraagt. Wij komen met dit bedrag in de buurt van de waarschijnlijke fout. Bij de beoordeeling van het verschil van het kookpunt, dat in Meded. N°. 137*d* opgegeven werd, met het nu verkregene hebben wij op het volgende te letten : in Meded. N°. 137*d* is de calibratie van Pt'_I met behulp van een waterstofthermometer, die in Meded. N°. 141*a* beschreven is, uitgevoerd, terwijl ons onderzoek berust op den heliumthermometer. Brengen wij haar terug tot de metingen op den heliumthermometer. die zich bij het calibreeren van den weerstand in Meded. N°. 141*a* in het zelfde bad bevond, zoo moeten de temperaturen in het waterstofgebied (zie Tabel I in Meded. N°. 141*a*) 0.02 graad verhoogd worden. In plaats van de in 137*d* gevonden waarde 20.33 K is dus te stellen 20,35 K. Op dezelfde wijze zijn al de waarden van KAMERLINGH ONNES en KEESOM, die in kolom 6 van Tabel III zijn opgegeven, gecorrigeerd. Het thans bij het kookpunt overblijvende verschil van 0,04 graad is grooter dan wij op grond van de nauwkeurigheid der enkele waarnemingen mochten verwachten. Met uitzondering van het verschil bij het kookpunt blijven tusschen ons onderzoek en dat in N°. 137*d* slechts afwijkingen van 0,01 en 0,02 graad over. Het verschil schijnt samengesteld uit de afwijking ad 0,02 graad in de bepaling van de spanning van waterstof bij dezelfde aanwijzing van den platinathermometer $Pt_{I'}$ (of andere, die hetzelfde resultaat opleveren) en eene afwijking in de ijking van den platinathermometer eveneens ad 0,02 graad. Het is dus niet onmogelijk dat juist in het geval van het kookpunt een zeer ongunstige samenloop van omstandigheden tot een grootere afwijking dan de waarschijnlijke fout heeft geleid. In onze reeks waarnemingen blijkt bij B_4 eene afwijking van 0,04 graad van de vloeiende lijn voor te komen, zoodat deze waarneming verdacht blijft en wellicht eene experimenteele fout bevat.

Letten wij daarbij op de opmerking aan het slot van § 4, zoo schijnen VII en VIII van Tabel I, KAMERLINGH ONNES en KEESOM 750 en B_4 uit Tabel III voorloopig verworpen te mogen worden. Een nieuw onderzoek over het geheele gebied blijft wenschelijk om tot de volle nauwkeurigheid te komen, die de temperatuurbepaling thans veroorlooft te bereiken.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 152*b* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: P. G. CATH en H. KAMERLINGH ONNES: „*Isothermen van eenatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XIX. Dampspanning van neon tusschen het kookpunt en het kritische punt*".

(Aangeboden in de Zitting van Juni 1917).

§ 1. Met dezelfde toestellen en volgens dezelfde methode als in Mededeeling N°. 152*a* (Vorige Mededeeling) beschreven, hebben we tusschen het kookpunt en het kritische punt van neon dampspanningen van die stof bepaald. De meting van de drukken geschiedde, voor zoover ze lager dan 20 atm. waren, met den open standaardmano-

TABEL. Dampspanningen van neon

Nummer	$\theta = T - 273.09$	T	$p_{coëx.}$ in atm.	$p_{coëx.}$ berekend	$O-C$ in graden
	−248°.67 C.	24°.42 K.	0.4256	0.4330	+ 0.06
	248.51	24.58	0.4276	0.4476	+ 0.15
	247.49	25.60	0.5942	0.6445	+ 0.25
	246.66	26.43	0.7963	0.8350	+ 0.16
	245.88	27.21	1.0094	1.052	+ 0.14
	245.68	27.41	1.0740	1.114	+ 0.17
I	243.69	29.40	1.888	1.895	+ 0.01
II	241.77	31.32	2.980	2.984	+ 0.01
III	240.25	32.84	4.173	4.136	− 0.04
IV	236.82	36.27	7.970	7.909	− 0.05
V	233.60	39.49	13.213	13.300	+ 0.04
VI	231.71	41.38	17.428	17.474	+ 0.01
	229.26	43.83	24.305	24.25	− 0.02
	228.66	44.43	26.049	26.09	+ 0.01

meter van het Laboratorium [1]); voor drukken hooger dan 20 atm. werd gebruik gemaakt van den gesloten waterstofmanometer M 60 [2]).

Wij betuigen onzen vriendelijken dank aan den Heer J. M. BURGERS voor de zorg aan het regelen der temperaturen besteed.

De opgaven van tabel I, die de uitkomsten (I—VI) van deze metingen bevat, zijn, wat de temperaturen betreft, herleid op de absolute schaal volgens de correcties voor den He thermometer, berekend uit de Leidsche bepalingen van de compressibiliteit van helium [3]). In de tabel zijn tevens opgenomen de waarden in Meded. N°. 147*d* (Zitt. Versl. Juni 1915) gegeven door KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN en door KAMERLINGH ONNES, CROMMELIN en CATH in Meded. N°. 151*b*. (Zitt. Versl. Febr. 1917). Bij dit laatste onderzoek sloten zich onze bepalingen onmiddellijk aan.

De waarnemingen kunnen voorgesteld worden door eene formule met 3 constanten en van de gedaante

$$T \log p = A + BT + CT^2,$$

met
$$A = -65{,}061$$
$$B = 2{,}8191$$
$$C = 0{,}01118,$$

die wij aan de vriendelijkheid van Prof. J. E. VERSCHAFFELT danken, [4])

De 5de en 6de kolom van de Tabel laat de aansluiting beoordeelen. [5])

Bij enkele punten werden bepalingen met veel en weinig vloeistof uitgevoerd, ten einde den invloed van eenige onzuiverheid in het neon op de dampspanning te onderzoeken. Bij deze bepaling bleek,

$T = 43°.83$ K.	
$p_{coëx.}$ in atm.	hoeveelh. gec. gas in c.c.
24.240	12 c. c.
300	226 „
355	393 „
409	550 „

[1]) Comm. N°. 44. Zitt. Versl. Oct. 1898.

[2]) Comm. N°. 97*a* (§ 3). Zitt. Versl. Dec. 1906.

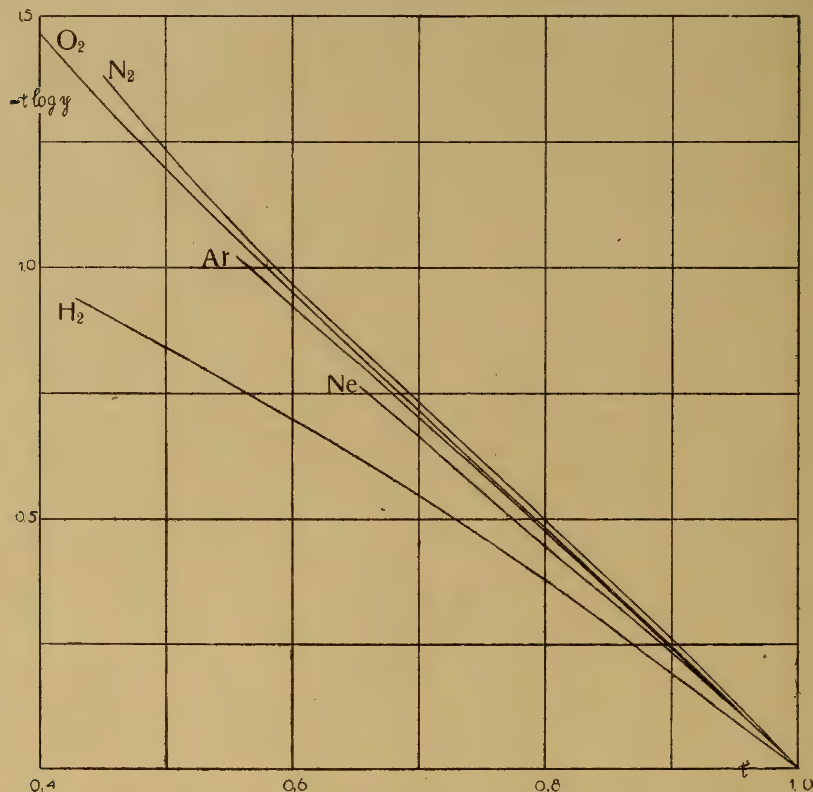
[3]) Comm. N°. 102*b*. Zitt. Versl. Dec. 1907.

[4]) Volgens deze formule is de kritische druk (bij $T = 44.74$ K.) $p_k = 27.11$ int. atm., terwijl in Comm. N°. 151*b* werd gevonden 26.86.

[5]) De formule werd zoo opgesteld, dat ze zich goed aansloot bij de waarnemingen van af 29°.40 K. Daarbeneden laat de overeenstemming met de waarnemingen veel te wenschen over.

dat de zuiverheid van het neon, hetwelk herhaalde malen over in vloeibare lucht afgekoelde kool gedistilleerd was, nog te wenschen overliet. Bij $T = 43°.83$ K. werden de in bijgaande tabel opgenomen evenwichtsdrukken gemeten. Men ziet een vrij sterke systematische stijging van den druk met de gecondenseerde gashoeveelheden.

Daar de aard der verontreiniging nog onzeker is, is het voorloopig nog niet mogelijk, op de waargenomen drukken correcties in den zin van de formules van KEESOM [1]) voor de verandering van de dampspanning tengevolge van geringe bijmengsels aan te brengen.



Wij hebben in bijgaande figuur de gereduceerde dampspanningslijnen van zuurstof, stikstof, argon, neon en waterstof getrokken, alle volgens de Leidsche waarnemingen. Opvallend is, dat de kromme van waterstof — bij deze temperaturen een eenatomige stof — in verhouding zooveel sterker van die van neon dan die van neon van die van argon afwijkt, terwijl toch de kritische temperatuur van neon in verhouding vrij laag is. Dit doet de vraag rijzen, of bij die afwijking soms quanteninvloeden in het spel kunnen zijn. Deze zijn toch voor neon wegens het hoogere moleculairgewicht veel kleiner dan voor waterstof.

[1]) Comm. N⁰. 79 (1902).

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt, namens de heeren G. HOLST en L. HAMBURGER, een mededeeling aan: *„Over een methode voor het bepalen van spectrale intensiteiten langs fotografischen weg"*.

(Mede aangeboden door den Heer J. P. KUENEN).

1. *Inleiding.*

De vraag, welken invloed kleine hoeveelheden bijmengselen op de lichtemissie van een gas uitoefenen, deed ons zoeken naar een methode, om op eenvoudige wijze een overzicht over de veranderingen in de lichtemissie te verkrijgen. Zoodoende zijn wij tot een werkwijze gekomen, die zich ten nauwste aansluit aan de bekende wigmethode [1]), die voor het bepalen van absorptiespectra gebruikt wordt. De met deze methode verkregen fotografieën zijn zeer overzichtelijk [2]), de hoogte van het spectrum is een maat voor de absorbtie in het betreffende golflengte-gebied. In analogie daarmede hebben wij onze spectrograaf [3]) zoo ingericht, dat de hoogte van de spectraallijn een maat wordt voor de intensiteit van het opvallende licht. Daartoe hebben wij vlak voor de spleet een draaienden sector met radiaal toenemende opening aangebracht. De verlichtingstijd neemt dus langs de spectraallijn van onder naar boven toe en daarmede de zwartheid. De meest intense lijnen zullen op de plaat het langst worden [4]).

2. *Inrichting van het apparaat.*

De sector moet zoo geconstrueerd worden, dat er een eenvoudig verband bestaat tusschen lengte van de spectraallijn en intensiteit van het opvallende licht. Hiervoor is het van het grootste belang te weten, hoe de zwartheid van de fotografische plaat van de intensiteit I en den duur van de belichting t afhangt. Onder normale omstandigheden is volgens SCHWARZSCHILD het product It^p maatgevend

[1]) H. KAYSER. Handbuch der Spectroscopie, III. p. 58.

[2]) Verg. bijv. de atlassen van absorbtiespectra van H. S. UHLER en R. W. WOOD of C. E. KENNETH MEES.

[3]) HILGER kwarts-spectrograaf C.

[4]) Een dergelijke inrichting voor sensitometrische doeleinden gebruikte E. BELIN Brit. Journ. Phot. (53) 630. 1906.

waarin p ongeveer 0,8 [1]) is. Bij een intermitteerende verlichting moet men langer verlichten om dezelfde zwartheid te krijgen. De exponent wordt dus grooter en schijnt onder bepaalde omstandigheden 1 te kunnen worden, zoodat dan de wet van BUNSEN—ROSCOE zou gelden. Volgens metingen van A. E. WEBER [2]) zou dit het geval zijn, wanneer het aantal omwentelingen van den sector grooter dan 120 per minuut is. Een dergelijk resultaat vinden F. ECKERT en R. PUMMERER [3]) en ook H. E. HOWE [4]). A. ODENCRANTS [5]) vindt eveneens een grooter worden van p, doch hij vindt niet dat de wet van BUNSEN—ROSCOE toegepast mag worden. Over de grondslagen waarop onze methode berust bestaat nog wel eenige onzekerheid. Deze wordt nog vergroot door het feit, dat wij de juist nog zichtbare einden van de lijnen bepalen en dus in het gebied der onderbelichting meten. Eenvoudigheidshalve hebben wij daarom bij de constructie van den sector de geldigheid van de wet van BUNSEN—ROSCOE aangenomen en achteraf door metingen nagegaan in hoeverre deze veronderstelling juist is.

De eerste sector werd zoo geconstrueerd, dat de lengte van de spectraallijnen evenredig werd met de intensiteit van het licht. De intensiteitsveranderingen langs de lijn waren dan echter te gering om gemakkelijk de lengte te kunnen meten. Daarom zijn wij er toe overgegaan een sector te maken, waarbij de lengte der lijnen evenredig wordt met den logarithmus van de intensiteit (fig. 1). Met

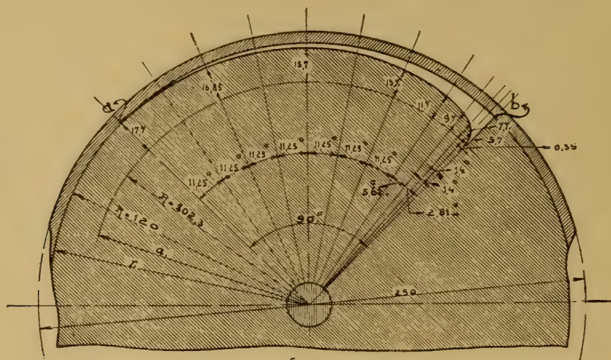


Fig. 1.

dezen hebben wij bevredigende resultaten verkregen. Voor den gebruikten sector gold:

---

1) H. LUX (Zeitsch. f. Bel. wesen 1917 p. 83) vindt dat voor de ook door ons gebruikte platen van WRATTEN en WAINWRIGHT p van ± 0,83 tot 6,3 kan varieeren, terwijl volgens L. VEGARD Ann. d. Phys. (39) 111, 1912 $p = 0,89$ is.

2) WEBER. Ann. d. Phys. (45) 801. 1914.

3) ECKERT en PUMMERER. Zeitsch. f. physik. Chem. (87) 605. 1914.

4) HOWE. Phys. Rev. 8, 674, (1916).

5) ODENCRANTS Zeitsch. f. Wissensch. (16) 69, 111. 1916.

$$log \frac{I_2}{I_1} = 1,5 (l_2 - l_1)$$

waarin l de lengte der spectraallijn in cm. beteekent [1]).

3. *Enkele metingen.*

Om de deugdelijkheid van onze methode na te gaan, hebben wij verschillende contrôle-metingen gedaan, waarvan wij enkele aan een kwikbooglamp verrichte, hier mededeelen [2]). De inrichting is in fig. 2 geteekend.

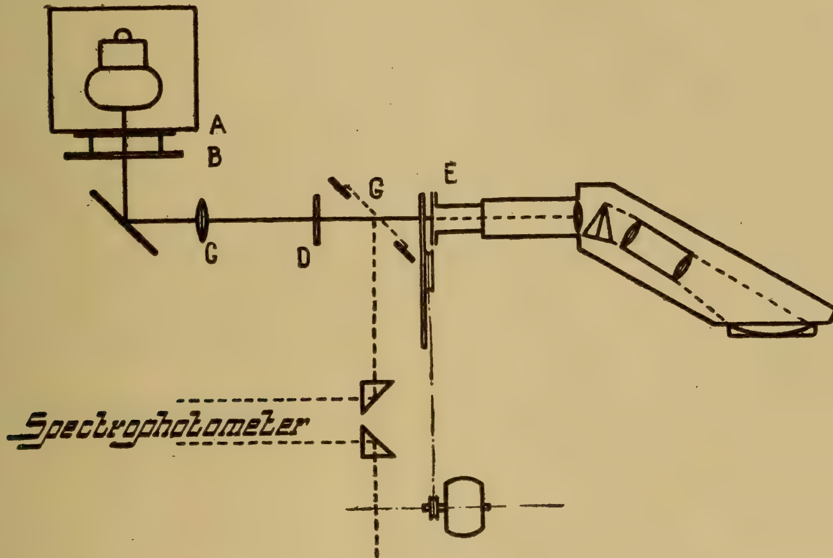


Fig. 2.

Onder de kwiklamp was een matglazen plaat A aangebracht. Een 2e dergelijke plaat B werd door A verlicht. De verlichting van B was volkomen gelijkmatig. B werd met de lens C op een 3e matglazen plaat D afgebeeld. De spleet van den HILGER-kwarts-spectrograaf werd door D volkomen gelijkmatig verlicht. Vlak voor de spleet E was de sector geplaatst. Bij G was een spiegel aangebracht, die weggenomen kon worden. Met behulp van een spectraalfotometer volgens KÖNIG-MARTENS kon de verlichting van D gemeten worden in het licht van de groene kwiklijn.

De meting geschiedde nu als volgt. Nadat de kwiklamp constant was geworden, werd de verlichting van D met den spectrofotometer bepaald. Vervolgens werd de spiegel G weggenomen en de plaat

---

[1]) Over nadere bijzonderheden HAMBURGER, Diss. Delft 1917.

[2]) Andere reeds vroeger verrichte controle-experimenten vindt men in Diss. HAMBURGER p. 87, 91, 92, 96, 108 en 113.

3 minuten belicht. Na afloop werd D weder gefotometreerd. De verlichting werd nu veranderd door de lens C te diaphragmeeren. De metingen werden herhaald en een nieuwe opname gemaakt.

Zoo hebben wij eenige reeksen opnamen bij verschillende intensiteiten gemaakt.

De lengteverschillen der spectraallijnen werden gemeten door de beelden op elkaar te leggen en zoo lang te verschuiven tot van de te vergelijken lijnen de toppen naast elkaar vielen. De afstand van de donkere voetpunten werd dan gemeten. Doordat men zoo beide lijnen over een vrij groote lengte kan vergelijken, en beide op den zelfden ondergrond verschijnen, kan men het lengteverschil tamelijk goed bepalen. Echter niet nauwkeuriger dan $\pm$ 0.2^5 mm.

Wij vonden bij intensiteitsverhoudingen 1 : 3, 95 : 8,80 met den spectrophotometer gemeten gemiddeld lengteverschillen van 3,7 en 6,5 mm. Berekenen wij hieruit de intensiteitsverhoudingen dan vinden wij 1 : 3,6 : $9,4^5$. Deze afwijkingen komen overeen met lengteverschillen van $0,2^7$ en 0,2 mm., zijn dus geheel van de orde van nauwkeurigheid waarmede de lengte der lijnen bepaald kan worden. Een systematisch verschil voor de verschillende lijnen kon niet gevonden worden; uitgemeten werden de lijnen 5191—5170, 5461, 4359, 4047 en 3650.

Wij hebben ook den sector nog voor veel grooter intensiteitsverhoudingen bijv. 1 : 60 en 8 : 100 geprobeerd. Dan was steeds de korte lijn te kort. Het is ook niet te verwonderen, dat de sector in de extreme gebieden niet goed kan zijn. Voor sommige onderzoekingen zijn deze echter niet van belang, daar zal men deze methode met vrucht kunnen gebruiken. De geringe nauwkeurigheid van onze methode [1]) stelt ons niet in staat een oordeel uit te spreken over het al of niet gelden van de wet van Bunsen Roscoe. In ieder geval wijzen de gevonden afwijkingen niet op de ongeldigheid.

Vatten wij kort de voor- en nadeelen van deze methode samen, dan mogen wij zeggen : de methode geeft op een enkele fotografische plaat een overzichtelijk beeld van de spectrale intensiteiten ook in het ultraviolette gedeelte van het spectrum, zij stelt ons in staat kwantitatief veranderingen in de intensiteit te bepalen, de metingen kosten weinig tijd en men heeft slechts weinig fotografische platen noodig. De nauwkeurigheid der methode bedraagt echter niet meer dan ongeveer 10%. Grootere intensiteitsverhoudingen dan ongeveer

---

[1]) Eigenlijk is aan alle photographische methoden een geringe nauwkeurigheid eigen. A. E. Weber (l. c.) zegt bijv., dat indien men abnormale waarden uitsluit, men toch op een mogelijke fout van $\pm$ 8 % moet rekenen.

1 : 20 laten zich niet goed meer bepalen. Door deze eigenaardigheden zal men deze methode zeer goed voor orienteerende onderzoekingen kunnen gebruiken, om daarna met een nauwkeuriger, maar meest minder vlugge en overzichtelijke, methode, de bijzonderheden na te gaan. Dergelijke onderzoekingen over de lichtemissie van gassen en hun mengsels heeft een van ons ermede verricht. Daarbij is de bruikbaarheid van onze methode wel gebleken.

Er rest ons nog de plicht Dr. G. L. F. PHILIPS onzen hartelijken dank uit te spreken voor de bereidwilligheid, waarmede hij ons in de gelegenheid heeft gesteld, dit onderzoek te verrichten.

Eindhoven. *Laboratoria der N. V.*
Philips' Gloeilampenfabrieken.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt, namens de Heeren G. HOLST en A. N. KOOPMANS, eene mededeeling aan: „*Over de doorslagspanning van argon-stikstofmengsels.*"

(Mede aangeboden door den Heer J. P. KUENEN).

1. *Inleiding.*

Zooals bekend is, gebruikt men in de zoogenaamde halfwattlampen een gasvulling met een druk van ongeveer één atmospheer om de verdamping van den wolfraamdraad tegen te gaan. Bij lampen met relatief dikken draad, waar de warmteafgifte aan het gas tegenover de uitgestraalde warmte betrekkelijk gering is, neemt men meestal stikstof, bij lampen met dunnen draad argon, omdat het warmtegeleidingsvermogen hiervan belangrijk kleiner is. Het vervangen van stikstof door argon bracht een nieuwe moeilijkheid mede: het optreden van electrische ontladingen door het gas. Door toevoeging van kleine hoeveelheden stikstof heeft men echter de doorslagspanning weer belangrijk kunnen verhoogen.[1])

De wensch dezen invloed van stikstof op de doorslagspanning nader te leeren kennen, was de aanleiding tot dit onderzoek. Enkele metingen op dit gebied zijn reeds door BOUTY[2]) verricht, hij nam daarbij ook den grooten invloed van sporen onzuiverheden waar.

2. *Meetmethode en instrumenten.*

De door ons gebruikte methode berust op het terugvallen van de spanning aan de klemmen van een, aan de ontladingsbuis parallel geschakelden condensator, op het oogenblik, dat doorslag intreedt (fig. 1). De ontladingsbuis was een ballon van 12 cm. doorsnede, waarin een paar zilveren electroden aan stijve messingdraden waren bevestigd. De electroden hadden een doorsnede van 36 mm.; de afstand was ongeveer 6,7 mm.[3]) De naar elkaar toegerichte zijden waren bolvlakken met een straal van 10,8 cm. Aan den ballon was een zijbuis geblazen, waarop een kwartsvenstertje gekit was. Hierdoor kon met behulp van een kwartslens een vonkje tusschen alumi-

---

[1]) A. E. G. D. R. P. 289543.

[2]) E. BOUTY, Journ. de Phys 4. série, 1904, p. 489, 593.

[3]) Tengevolge van de verplaatsing der electroden bij drukverandering moest de electrodenafstand telkens gemeten worden met den kathetometer.

niumelectroden op de kathode worden geprojecteerd om vertragingsverschijnselen te voorkomen.[1])

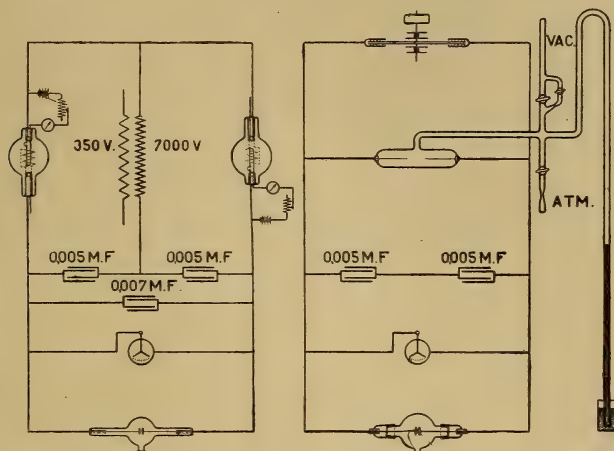


Fig. 1.

Voor zuivere argon gebruikten we een ontladingsbuis van 7 cm. doorsnede met electroden van 13 mm. diameter op een afstand van 6,31 mm. De kromtestraal van de naar elkaar toegerichte vlakken was 7 cm.; het middelpunt viel samen met de insmeltplaatsen van de toevoerdraden, zoodat eventueele veranderingen in den stand der electroden geen invloed op den afstand hadden.

De ontladingsbuis was met een condensatiepomp volgens LANGMUIR verbonden en met de toestellen, die dienden voor het bewaren en zuiveren der gassen. De argon-stikstofmengsels werden uit gerectificeerde argon en stikstof bereid.[2]) De samenstelling werd met behulp van een baroscoop gemeten. Laatste sporen zuurstof werden met een gloeienden wolfraamdraad weggebrand. Door middel van koelers in vloeibare zuurstof werden de gassen van waterdamp, kwikdamp en koolzuur bevrijd. Zuivere argon bereidden we in een kaliumcel volgens GEHLHOFF[3]); om niet te veel gas te gebruiken werkten we hier met de kleine ontladingsbuis De druk in den ontladingstoestel werd met een kwikmanometer bepaald; een enkele maal gebruikten we een manometer volgens MAC LEOD. De spanning werd gemeten

1) E. WARBURG, Ann. d. Phys. (62), 385, 1897. Het gebruik van een lichtboog tusschen ijzerelectroden gaf, waarschijnlijk tengevolge van verwarming, onregelmatige uitkomsten.

2) Aan den Heer H. FILIPPO Jzn., die de mengsels voor ons bereidde, zeggen wij hierbij dank.

3) Wij gebruikten de door Dr. L. HAMBURGER gebruikte groote kaliumcel. Zie diss. Delft 1917.

met een electrometer volgens WULF[1]), die tot ruim 40000 Volt gebruikt kon worden. Deze werd met een compensatietoestel volgens BROOKS geijkt. De verhouding tusschen de verschillende meetbereiken werd met een naaldvonkenbaan gecontroleerd.

De condensatoren waren één meter lange glazen buizen van 8 cm. doorsnede, die in- en uitwendig verzilverd waren. Het glas aan uiteinden en bodem was plaatselijk verdikt om doorslaan te voorkomen.[2]) Ze werden voor ons in PHILIPS' glasfabriek uit loodglas geblazen.[3]) De capaciteit was ongeveer 0,005 microfarad. Bij het gebruik van gelijkgerichten wisselstroom (zie onder) moesten we nog 0,007 m.F. parallel schakelen om voldoend constante spanning te verkrijgen. De condensatoren werden voor de hoogere spanningen met een Wimshurstmachine geladen. Om het opladen zeer langzaam te doen plaats hebben, was parallel aan de machine een ontladingsbuisje met spitse electroden geschakeld. De luchtdruk in dit buisje kon veranderd worden. Bij de meting werd langzaam lucht toegelaten. Daardoor steeg de spanning aan de spitse electroden. Zoodra deze de doorslagspanning in de met argon-stikstof gevulde electrodenbuis overschrijdt, treedt ontlading op en valt de spanning op een kleinere waarde terug. De maximale uitslag van den electrometer werd daarbij afgelezen.

Bij de lagere spanningen voldeed deze inrichting niet. Daarom hebben we voor het laden van de condensatoren een 7000-volts-transformator met gelijkrichters gebruikt in een schakeling, die door GREINACHER beschreven is[4]). In plaats van cellen volgens GRAETZ gebruikten we zelfvervaardigde thermoionengelijkrichters, z.g. kenotrons[5]). Door het regelen van den gloeistroom kon elke willekeurige oplaadsnelheid bereikt worden.

Wij hebben er bij alles voor gezorgd, dat electrostatische storingen zoo gering mogelijk bleven.

3. *Metingen.*

Om onze opstelling te controleeren hebben we eerst een reeks doorslagspanningen van lucht bepaald. Deze was vrij van koolzuur en waterdamp.

---

[1]) TH. WULF, Phys. Zeitschr. (11), 1090, 1910.

[2]) J. MÓSCICKI. E. T. Z. 1904, 527.

[3]) Onzen dank aan den Heer P. J. SCHOONENBERG, die voor de vervaardiging zorg droeg.

[4]) H. GREINACHER, Phys. Zeitschr. (15), 412, 1914.

[5]) J. LANGMUIR, Electrician 1915. LXXV, 240.
A. W. HULL, Electrician 1916. LXXVII, 220.

Deze waarnemingen zijn in tabel 1 vereenigd. p stelt voor den druk in mm. kwik, S den electrodenafstand in cm.

Onze bepalingen liggen tusschen die van andere waarnemers in en wijken slechts weinig af van de waarden opgegeven in de

TABEL 1

Doorslagspanningen in droge, CO_2-vrije lucht.

$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts.	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts.	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts.
496.4	21300	301.6	13683	122.9	6657	7.83	1017
465.8	19931	264.3	12428	97.6	5587	3.80	687
441.0	18893	267.7	12335	71.6	4303	3.06	640
412.0	17851	235.2	11140	52.2	3427	3.16	616
403.6	17367	207.7	10134	40.9	2911		
338.7	15018	165.6	8374	24.8	1998		

„Standardization rules of the A. I. E. E.,"[1]) voor de doorslagspanning tusschen bollen met een diameter van 62,5 mm. (Zie fig. 2.)

In fig. 5 zijn onze waarnemingen aan argon, stikstof en hunne mengsels graphisch voorgesteld. In tabel 2 zijn de resultaten van onze metingen samengevat.

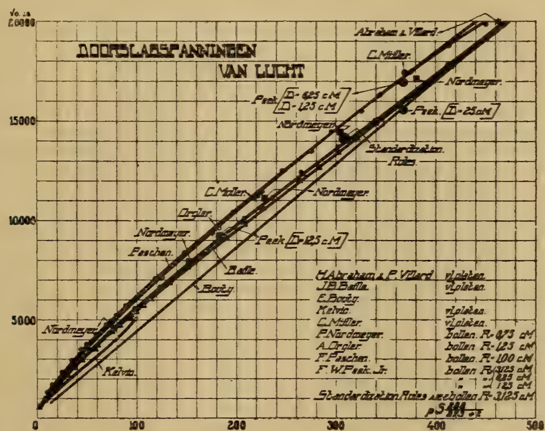


Fig. 2.

[1]) Standardization rules, Edition of July, 1, 1915, p. 50.

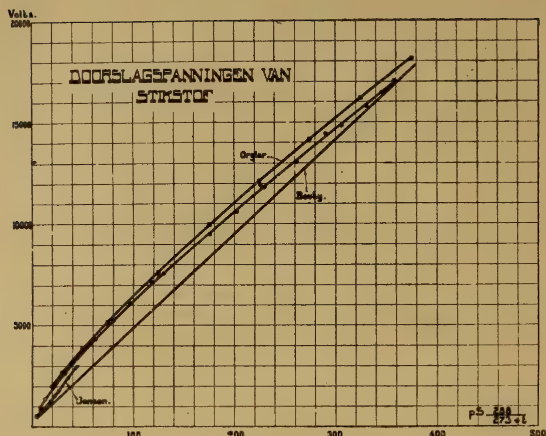


Fig. 3.

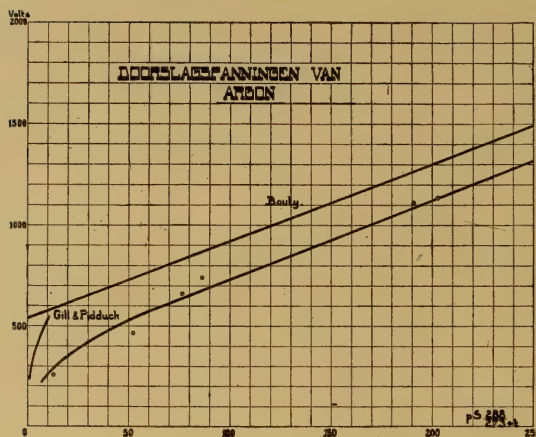


Fig. 4.

De voor stikstof gevonden getallen liggen in tusschen de door ORGLER[1]) bepaalde spanningen en de door BOUTY bepaalde waarden van het „champ critique", een grootheid, die vrijwel identiek is met de doorslagspanning.[2]) (Zie fig. 3.)

Bij lagere drukken heeft ook JENSEN[3]) eenige metingen gedaan. Aangenomen dat zijn metingen ook bij 15° zijn verricht, komt hij tot lagere waarden; de temperatuur geeft hij echter niet op.

Zuivere argon is door BOUTY[4]), en bij lage drukken door GILL

1) A. ORGLER, Ann. d Phys. 1900, 1, 159.

2) E. BOUTY, Journ. de Phys. 4. série III. 1904, 489, 593.

3) J. C. JENSEN, Phys. Rev. Vol. VIII, 433, 1916.

4) E BOUTY, Ann. de Chim. et de Phys. 8. série. Tome 23 (1911) p. 1.

en PIDDUCK [1]) onderzocht. Wij hebben een kleinere waarde gevonden voor de spanning, waarbij ontlading plaats vindt. (Zie fig. 4). De richting van onze kromme is bij hooge drukken vrijwel gelijk aan die van de lijn van BOUTY. Daar volgens BOUTY de richting van deze lijn een maat is voor de zuiverheid van de argon, en de geteekende lijn voor het zuiverste product van BOUTY geldt, mag men aannemen dat onze argon aan hooge eischen voldeed. Wij vonden het evenals BOUTY bijzonder moeilijk series waarnemingen te verkrijgen, die goed overeenstemmende resultaten gaven, daar kleine hoeveelheden gassen, die vermoedelijk door het vonken uit de electroden vrijkwamen, de doorslagspanning aanzienlijk verhoogden. Wij hebben dan ook voor ieder punt opnieuw de argon moeten zuiveren.

TABEL 2.

Doorslagspanningen van argon, stikstof en hunne mengsels.

Zuivere stikstof.

$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts
358.02	17033	229.78	11771	118.45	7162	22.53	2074
346.12	16460	226.05	11870	97.68	6052	12.97	1377
330.50	15799	202.91	10561	80.20	5248	8.16	954
306.13	14868	175.40	9459	63.32	4313		
290.54	14430	130.38	7548	47.96	3577		
261.03	13057	125.95	7402	32.93	2717		

Argon-stikstofmengsel 80.9 % N. 19.1 % A.

$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts
386.39	15963	232.84	10401	129.50	6692	53.80	3442
336.27	14270	199.82	9320	102 40	5714	38.79	2731
271.20	11741	163 23	7894	68.57	4117	27.18	2143
						13.88	1342

[1]) E. W. B. GILL en F. B. PIDDUCK, Phil. Mag. (6) 16, p. 280, 1908; 23, p. 837, 1912.

TABEL 2.

Argon-stikstofmengsel 44,6 $^0/_0$ N. 55,4 $^0/_0$ A.

$pS.\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS.\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS.\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS.\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts
333.65	11283	201.78	7522	89.36	3988	17.57	1264
315.78	10899	196.82	7355	62.13	3058	11.15	927
293.93	10234	167.65	6538	52.35	2664	4.96	190
274.36	9669	134.99	5499	41.26	2224		
247.81	8954	121.30	5031	31.78	1892		
223.52	8253	103.45	4472	25.41	1637		

Argon-stikstofmengsel. 22.3 $^0/_0$ N. 77.7 $^0/_0$ A.

$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts
379.24	10131	270.25	7841	159 60	5340	89.35	3420
364.50	9879	261.62	7752	150.86	5020	72.81	2924
337.16	9313	235.35	7041	124.54	4348	41.36	1907
301.63	8577	192.52	6006	118.11	4189	24.14	1378
296.68	8392	186.38	5938	98.91	3635	16.30	1064

Argon-stikstofmengsel 11,2 $^0/_0$ N 88,8 $^0/_0$ A.

$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts
394.33	7922	251.31	5469	132.34	3243	39.07	1405
320.96	6667	232.64	5227	114.39	3017	21.52	965
296.51	6294	191.53	4482	97.65	2801		
292.47	6213	162.77	4021	62.06	2005		

Argon-stikstofmengsel 6,6 % N 93,4 % A.

$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts
373.67	6248	259.41	4733	132.27	2813	58.54	1642
341.92	5774	227.85	4211	112.63	2517	46.19	1326
306.66	5298	198.20	3798	98.09	2336	29.16	888
282.54	4972	164.74	3368	79.00	1988		

Zuivere argon.

$pS.\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS.\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS.\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts	$pS.\frac{288}{273+t}$	Spanning in Volts
202.48	1138	86.23	740	63.34	678	12.85	255
190.57	1113	76.44	660	52.25	466		

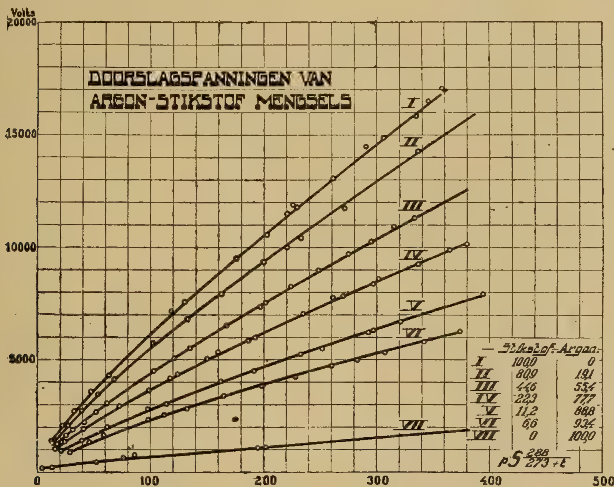


Fig. 5.

In fig. 5 en 6 zijn resultaten van onze metingen aan argon, stikstof en hunne mengsels samengesteld. In fig. 6 ziet men den grooten invloed van kleine hoeveelheden stikstof op de doorslagspanning, in het bijzonder bij hoogere drukken. Qualitatief komen onze metingen aan mengsels met die van Bouty overeen.

4. *Discussie der resultaten.*

De bijzonder lage doorslagspanning van argon laat zich met behulp van de theorie van TOWNSEND [1]) wel plausibel maken. De

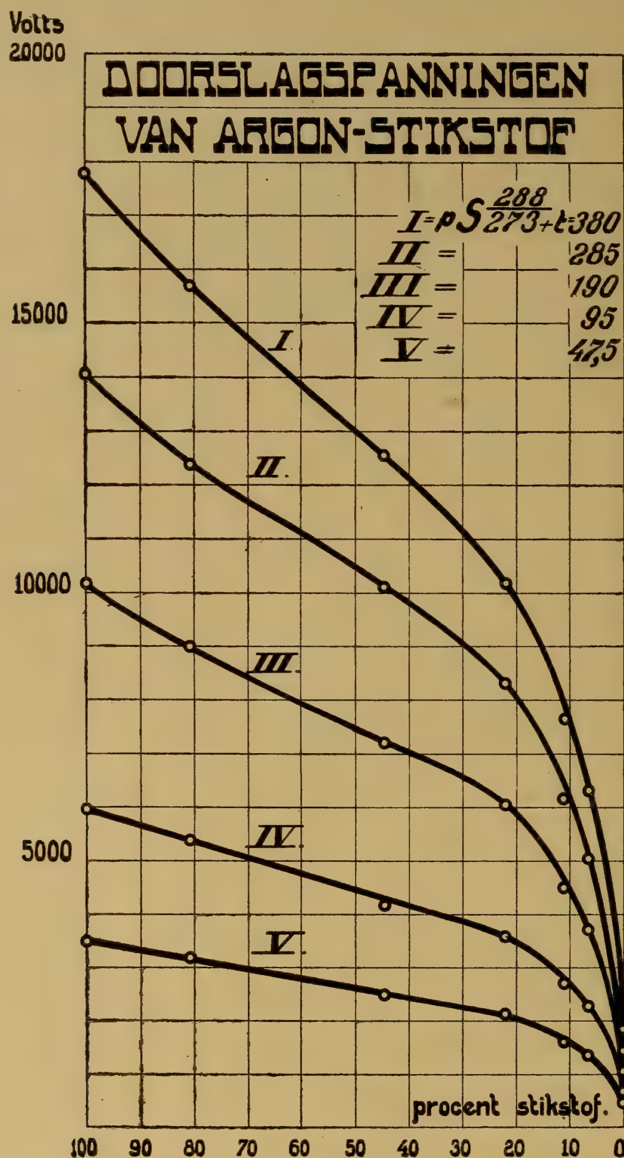


Fig. 6.

afstand S (in cm.) tusschen de platen, waarbij bij een bepaalden gasdruk en potentiaalverschil doorslag intreedt, is volgens TOWNSEND:

$$S = (\alpha - \beta) \log \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)$$

[1]) Zie bijv. TOWNSEND, Electricity in gases, p. 323.

waarin α het aantal ioniseerende botsingen per c.m. weg afgelegd in de richting van het veld voor een negatief ion voorstelt, β dezelfde grootheid voor een positief ion. S zal dus groot zijn, wanneer α groot is en β, die steeds klein tegenover α is, niet relatief zeer groot wordt. Nu behoort argon tot de zoog. „elastische" gassen, waarin de negatieve ionen bij niet ioniseerende botsingen tegen de moleculen, geen energie verliezen. Voor deze heeft K. T. COMPTON [1]) kort geleden $\frac{\alpha}{p}$ (p de gasdruk) berekend, als funktie van de ionisatiespanning V_0 de gemiddelde vrije weglengte l en de veldsterkte per eenheid van gasdruk $\frac{X}{p}$. Hij vindt $\frac{\alpha}{p}$ voor de elastische gassen veel grooter dan voor de niet-elastische. Zet men in de door hem gegeven tabel de waarden voor V_0 en l voor argon, neon en helium in (de waarde van l evenredig genomen met de volgens de kinetische gastheorie berekende) dan vindt men α voor argon het grootst. Daar er nu geen direkt voor de hand liggende reden bestaat om aan te nemen dat ook β voor de elastische gassen veel grooter zal zijn dan voor de niet-elastische, maakt de groote waarde van α het waarschijnlijk, dat de doorslagspanning van argon bijzonder klein zal zijn.

Wat de doorslagspanning van de mengsels betreft, kunnen wij wederom naar een rekening van COMPTON [2]) verwijzen. Deze rekening werd niet geheel doorgevoerd, doch geeft aan, dat α voor een mengsel van een elastisch en een niet-elastisch gas ongeveer het karakter van α voor de niet-elastische gassen vertoont. Nu is echter stikstof niet geheel onelastisch. K. T. COMPTON en J. M. BENADE [3]) hebben aangetoond, dat het energieverlies bij den stoot van een electron tegen een stikstofmolekuul afhangt van den kleinsten afstand tusschen beider banen, en wel omgekeerd evenredig is met de 10de macht van dezen afstand. Het probleem wordt hierdoor wel bijzonder gecompliceerd.

Het andere grensgeval, een mengsel van 2 volkomen elastische gassen, is door FRANCK en HERTZ [4]) zij het ook in een eenigszins ander verband besproken. In dat geval neemt het gas met de kleinste ionisatiespanning de geleiding vrijwel geheel over. Nu is de ionisatiespanning voor stikstof belangrijk lager dan voor

[1]) COMPTON, Phys. Rev. (7). 517, 1916

[2]) loc. cit. p. 516.

[3]) Phys. Rev. (8) 449. 1916.

[4]) FRANCK en HERTZ, Ber. D. phys. Ges. (18) 213. 1916.

argon. De rol van stikstof zal dus in de eerste plaats een verkleining van α zijn door het onelastische karakter, terwijl aan den anderen kant bij doorgang van den stroom de stikstof in hoofdzaak geioniseerd zal worden. De vonk zal dus het stikstofspectrum vertoonen. Dit laatste werd door BOUTY [1]) waargenomen en onlangs door de metingen van L. HAMBURGER [2]) bevestigd.

Ten slotte willen wij nog den heer Dr. G. L. F. PHILIPS onzen hartelijken dank uitspreken, voor de gelegenheid, die hij ons gegeven heeft, om dit onderzoek te verrichten.

Eindhoven. *Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.*

---

1) BOUTY, Journ de Phys. (1904), p. 605.
2) HAMBURGER, Diss. Delft 1917.

Natuurkunde. — De Heer H. KAMERLINGH ONNES biedt, namens de Heeren G. HOLST en J. SCHARP DE VISSER, eene mededeeling aan over: *„De lichtsterkte van het zwarte lichaam en het mechanisch equivalent van het licht.”*

(Mede aangeboden door den Heer J. P. KUENEN.)

Inleiding.

Voor verschillende onderzoekingen is het van belang de lichtsterkte van het zwarte lichaam bij verschillende temperaturen te kennen. Directe metingen ervan werden reeds door LUMMER en PRINGSHEIM [1]) en door NERNST [2]) verricht. NERNST vat zijn resultaten in de formule $\log H = 5{,}367 - \frac{11230}{T}$ samen (H = lichtsterkte van 1 cm² in Hefnerkaarsen, T de absolute temperatuur). De punten van LUMMER en PRINGSHEIM liggen goed op deze kromme. In den laatsten tijd is er echter twijfel ontstaan aan deze metingen. Verschillende natuurkundigen hebben, uitgaande van de spectrale energieverdeeling, de ooggevoeligheid en het mechanisch equivalent van het licht, de lichtsterkte van het zwarte lichaam berekend en vinden alle veel hooger waarden dan langs experimenteelen weg gevonden werden. De volgende tabel laat dit zien:

	formule $C_2 = 14600$	$C_2 = 14600$	$C_2 = 14392$	$C_2 = 14400$	$C_2 = 14370$	$C_2 = 14450$
T	NERNST	LUMMER PRINGSHEIM	LANGMUIR [3])	PIRANI MIETHING [4])	IVES KINGSBURY [5])	FOOTE FAIRCHILD [6])
1300	0.054	0.052	0.0784	0.095	0.0700	0.086
1400	0.222	0.219	0.300	0.340	0.262	0.333
1500	0.759	0.760	0.960	1.04	0.825	1.051

[1]) LUMMER en PRINGSHEIM. Phys. Zeitschr. (2) 97, 1901.

[2]) NERNST. Phys. Zeitschr. (7) 380, 1906.

[3]) LANGMUIR. Phys. Rev. (7) 302, 1916.

[4]) PIRANI en MIETHING. Verh. D. Phys. Ges. 219, 1915.

[5]) IVES en KINGSBURY. Phys. Rev. (8) 323 1916 en mech. equiv. $M = 0.00159$ Phys. Rev. (8) 254, 1916.

[6]) FOOTE en FAIRCHILD. Scient. papers Bur. Stand. n⁰. 270 en $M = 0.00159$.

LANGMUIR heeft een reeks metingen aan wolfraamlampen verricht, waaruit men met behulp van het gemiddelde emissievermogen de lichtsterkte van het zwarte lichaam kan berekenen. Bij hoogere temperatuur zijn deze gemeten waarden in goede overeenstemming met de berekende. Bij de lagere temperaturen zijn de gemeten waarden belangrijk kleiner. LANGMUIR schrijft deze afwijking toe aan het optreden van het Purkinje-effect bij de fotometrische bepalingen. Rekent men nu de waarden van NERNST en LUMMER en PRINGSHEIM op de door LANGMUIR gebruikte temperatuurschaal om, dan blijken de resultaten van hun metingen in vrijwel constante verhouding tot die van LANGMUIR te staan; LANGMUIR vindt een 1,15 × zoo groote lichtsterkte. Het is dus waarschijnlijk dat ook bij de metingen van de eerstgenoemde onderzoekers het Purkinje-effekt een rol gespeeld heeft. IVES en KINGSBURY [1]) hebben hier ook reeds op gewezen. Het leek ons daarom de moeite waard de lichtsterkte van het zwarte lichaam nog eens te bepalen en daarbij onze methode zoo in te richten, dat het Purkinje-effekt niet kan optreden. Wij deden de metingen in de nabijheid van het *Au* smeltpunt, omdat deze temperatuur met voldoende zekerheid vast ligt, om uit de gemeten lichtsterkte, de bekende energieverdeeling van het zwarte lichaam en de ooggevoeligheid het mechanisch equivalent van het licht te kunnen berekenen.

Methode en instrumenten.

De door ons gebruikte opstelling vindt men in fig. 1 afgebeeld. Door den kijker *A*, het fotometer-prisma *B* en de beide totaal reflecteerende prisma's *C* en *D* ziet men naast elkaar een met oxyde zwart gemaakt alundum schijfje, dat in den oven *E* geplaatst is en een matglazen plaat *F*. Deze is van een diaphragma voorzien, waarvan de opening nauwkeurig is uitgemeten. *F* wordt door een 2e matglazenplaat *G* en een daarachter geplaatste projectielamp *H* verlicht. De drie prisma's *B*, *C* en *D* zijn op één plaat *I* gemonteerd. Zij kunnen gezamenlijk verwijderd worden en weer op precies dezelfde plaats worden gezet. Neemt men *I* weg, dan kan men met den pyrometer volgens HOLBORN en KURLBAUM *J* de temperatuur van den oven meten en met den sectorfotometer volgens BRODHUN *K* de lichtsterkte van het matglas *F* bepalen.

Voor *F* was nog een roteerende sector *L* geplaatst. Deze draaide bij de vergelijking van oven en matglas, doch stond bij het fotometreeren van *F* stil om een grooter lichtsterkte te verkrijgen.

---

[1]) IVES en KINGSBURY. Phys. Rev. (8) 177, 1916

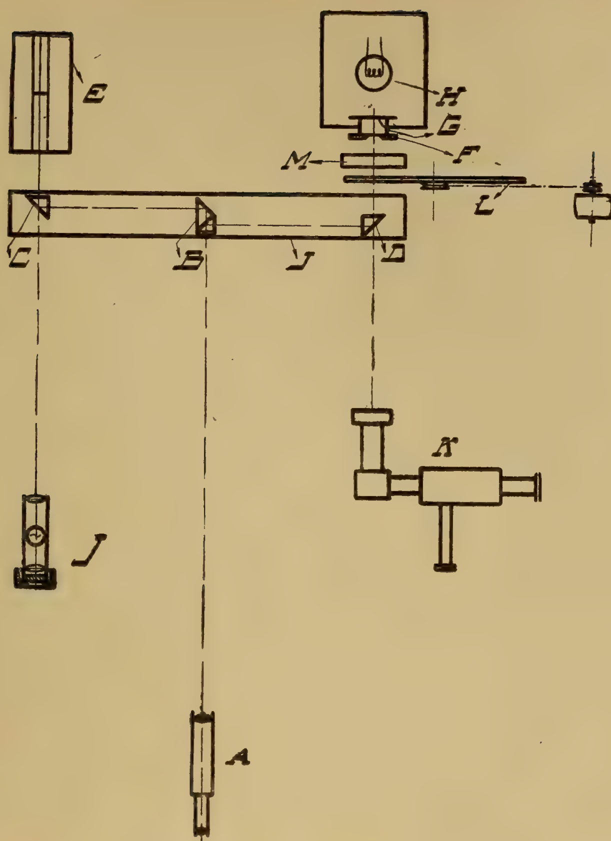


Fig. 1.

Verder was voor F het kaliumbichromaat filter M aangebracht, waarmede bij de vergelijking van oven en matglas beider kleur gelijk gemaakt werd.

De meting geschiedde nu als volgt. De plaat met prisma's I werd verwijderd en de temperatuur van den oven gecontroleerd tot deze goed constant was. Dan werd I weer op zijn plaats gezet en met draaienden sector L de helderheid van het matglas F door den kijker A gezien gelijk gemaakt aan de helderheid van het alundum schijfje in den oven. Dit geschiedde door de stroomsterkte in de projectielamp te veranderen. Zoodra gelijkheid was verkregen, werden de prisma's $B\ C\ D$ weer weg genomen; de oventemperatuur werd opnieuw gemeten en het matglas F met geopenden sector gefotometreerd. De lichtsterkte was bij deze meting $\frac{200}{70} \times$ zoo groot als bij de vergelijking oven-matglas. Het fotometreeren van F met het bichromaatfilter ervoor was moeilijk door het groote kleurverschil. Daarom werd F ook zonder 't filter gefotometreerd. Uit de zoo

verkregen lichtsterkte en de absorbtie van het filter werd de lichtsterkte van F met het filter er voor berekend. De absorbtie van het filter werd bij dezelfde spectrale energieverdeeling van de lichtbron afzonderlijk met een flikkerfotometer bepaald. Voor deze meting was echter de lichtsterkte van het matglas te klein; om met een flikkerfotometer goede resultaten te verkrijgen moet de verlichting van de fotometervelden volgens IVES [1]) ongeveer 25 meter kaarsen bedragen. Deze grootere lichtsterkte werd verkregen door de beide matglazen platen met een druppel canadabalsem aan elkaar te plakken [2]). Zij werden daarbij doorschijnend en men kon de absorbtie in het bichromaatfilter nu bepalen bij een geschikte helderheid der fotometervelden. In fig. (2) is de verhouding der lichtsterkten met en zonder filter bij verschillende stroomsterkten in de projectielamp voorgesteld. De metingen met den flikkerfotometer en met den Brodhun-fotometer zijn er beide in geteekend. Men ziet, dat hoewel de bepalingen met den Brodhun-fotometer onderling meer afwijken dan die met den flikkerfotometer, beide reeksen geen systematisch verschil opleveren. Alle metingen geschiedden dan ook bij zoodanige verlichting der fotometervelden, dat het Purkinje-effekt geen rol kon spelen.

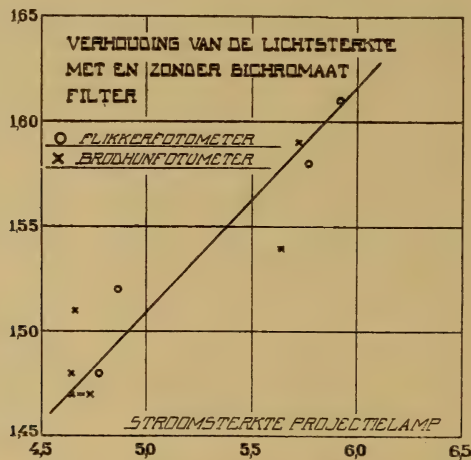


Fig. 2.

De metingen.

De pyrometer, die voor het meten der temperatuur gebruikt werd, was zeer zorgvuldig bij het *Au* smeltpunt geijkt. De grootste afwijking bij 6 bepalingen was 1° C. De werkzame golflengte van het roodglazen filter (SCHOTT und GEN. n°. 2745) was volgens HYDE

[1]) IVES. Phil. Mag. (24) 1912.

[2]) De gebruikte glazen platen waren niet geheel kleurloos. Was dit het geval geweest dan had men ze eenvoudig weg kunnen nemen.

CADY en FORSYTHE [1]) met een spectrofotometer bepaald. Door fotometrische bepalingen werd de betrekking vastgelegd tusschen de stroomsterkte in het pyrometerlampje en de verhouding van de lichtsterkte, bij een bepaalde temperatuur door het roode filter gemeten, tot de lichtsterkte bij het *Au* smeltpunt.

De constante van den BRODHUN fotometer werd met een stel aan de Physikalisch Technische Reichsanstalt geijkte lampen bepaald.

Het stel van drie prisma's *BCD* werd afzonderlijk geijkt. De bepaling van de absorptie van het bichromaat-filter geschiedde door 6 waarnemers. De resultaten van 4 van hen klopten op $\pm 2\,{}^0/_0$. De twee anderen vonden groote afwijkingen. Daar wij vroeger bij hen ook reeds onregelmatigheden geconstateerd hadden, hebben wij hun metingen verworpen.

Wij verkregen nu de volgende resultaten:

T	Hkaarsen$/_{cm^2}$.	T	Hkaarsen$/_{cm^2}$.
1296	0.0743	1298^5	0.0743
1301^5	0.0716	1301	0.0682
1307	0.0784	1427	0.369
1307	0.0820	1415^5	0.324

Met behulp van grafische interpolatie $log\, H = f\left(\frac{1}{T}\right)$ vonden wij bij het *Au* smeltpunt $T = 1336°$ $H = 0{,}119^{HK}/_{cm^2}$.

De door ons gevonden waarden komen goed met de door anderen berekende overeen, doch wijken zeer veel af van de door NERNST en LUMMER en PRINGSHEIM gevonden getallen. Het is dus waarschijnlijk dat bij hun metingen inderdaad het Purkinje-effekt een rol gespeeld heeft. NERNST gebruikte staafjes met 10 mm² oppervlak. De lichtsterkte bij zijn metingen is dus bijzonder klein geweest.

Het mechanisch equivalent van het licht.

Wij vonden dat de lichtsterkte van het zwarte lichaam bij 1336° *K.* $0{,}119\ ^{Hk}/_{cm^2}$ bedraagt. De lichtstroom zal dus $0{,}119\ \pi\ H^{lumen}/_{cm^2}$ bedragen. Maar deze is ook gelijk aan:

$$\frac{1}{M}\int_0^\infty E_\lambda\, V_\lambda\, d\lambda = \pi\ 0{,}119$$

waarin M het mechanisch equivalent van het licht is, d. i. het aantal watts, dat noodig is om een lichtstroom van $1 H$ lumen te

[1]) HYDE, CADY en FORSYTHE. Astrophys Journ. (42) 294, 1915.

verkrijgen als licht van de golflengte, waarbij de lichtgevoeligheid van het oog het grootst is; E_λ de stralingsintensiteit van het zwarte lichaam in de golflengte λ bij 1336°, V_λ de lichtgevoeligheid van het oog voor licht van de golflengte λ.

Wij hebben M berekend voor de lichtgevoeligheidsbepaling van verschillende waarnemers en vonden, gebruikmakend van de metingen van

COBLENTZ en EMERSON (125 personen)[1]	$M = 0{,}00154$ Watts/H. Lumen.
IVES en KINGSBURY (61 personen)[2]	0,00151
NUTTING (21 personen)[3]	0,00135.

Voor de constante van de formule van PLANCK[4]) was

$$c_1 = 3{,}704\ 10^{-12}\ \text{Watts}/\text{cm}^2$$
$$c_2 = 1{,}4300 \qquad \text{genomen.}$$

Men kan dus met 1 watt een gemiddelde spherische lichtsterkte van 51,7 HK verkrijgen.

Wij laten hier nog de resultaten van eenige andere waarnemers volgen.

BUISSON en FABRY[5])	$M = 0{,}00130$ W/HL
NUTTING[6]) (acetyleenvlam)	$M = 0{,}00108$
LANGMUIR[7]) (Wolfraamlamp lichtgevoeligheidskromme volgens NUTTING)	$M = 0{,}00109$
IVES en KINGSBURY[8]) (verschillende methoden)	$M = 0{,}00143$
PIRANI en MIETHING[9]) (metingen aan lampen)	$M = 0{,}00123$

De overeenstemming met IVES is dus tamelijk goed. Een groote bron van onzekerheden ligt in de lichtgevoeligheid van het oog. Zoekt men echter waarnemers met normale oogen uit op de door IVES en KINGSBURY[10]) voorgeslagen wijze dan zal men ongetwijfeld tot beter overeenstemmende resultaten kunnen komen.

Eindhoven. Natuurk. Lab. der N.V. Philips' Gloeilampenfabr.

---

1) COBLENTZ en EMERSON. Ref. El. World (69) 1117, 1917.

2) IVES en KINGSBURY. Phys. Rev. (6) 319, 1915.

3) NUTTING. Phil. Mag. (29) 301, 1915.

4) Voor c_2 werd de waarde van de nieuwe temperatuurschaal der *PTR* genomen. Bij deze keuze vindt men verder $h = 6{,}55\ 10^{-27}$, $N = 6{,}05\ 10^{23}$, $\sigma = 5.75\ 10^{-12}$ watts/cm² in goede overeenstemming met de laatste metingen.

5) BUISSON en FABRY. Compt. Rend. (153) 254, 1911. Zie ook IVES, COBLENTZ en KINGSBURY. Phys. Rev. (5) 269, 1915.

6) NUTTING. Phil. Mag. (29) 301, 1915.

7) LANGMUIR. Phys. Rev. (7) 302, 1916.

8) IVES en KINGSBURY. Phys. Rev. 1915 en 1916 versch. art. Definitieve waarde (8) 254, 1916.

9) PIRANI en MIETHING. Verh. D. Phys. Ges. 219, 1915.

10) IVES en KINGSBURY. Trans. Ill. Eng. Soc. (X), 317, 1915.

Verg. in het bijzonder RICHTMEYER en CRITTENDEN. Ill. Eng. Soc. New-York. Febr. 10 en 11, 1916.

Scheikunde. — De heer BOËSEKEN biedt een mededeeling aan van den Heer N. H. SIEWERTSZ VAN REESEMA over: „*Het gebruik van de Thermozuil van* Dr. W. M. MOLL *bij absolute Metingen.*"

(Mede aangeboden door den Heer HOOGEWERFF).

Bij een aantal Photochemische onderzoekingen, uitgevoerd op het Phys. Chem. Lab. aan de Technische Hoogeschool te Delft, werd gebruik gemaakt van de Thermozuil en den Galvanometer van Dr. MOLL.

Ten einde de gemeten lichtabsorbties in een absolute maat te kunnen uitdrukken, werd het noodzakelijk de thermozuil te ijken. Het hier volgende is een voorloopige mededeeling over de hierop betrekking hebbende metingen, terwijl de bijzonderheden in mijn dissertatie zullen bekend gemaakt worden.

Er werd van afgezien de thermozuil te ijken door een Hefner-lamp of een andere normaallamp of ook door een, bijv. door de „Physikalisch Technische Reichsanstalt" geijkte gloeilamp. De voorkeur werd gegeven aan een directe methode (zonder gebruikmaking van hulplichtbronnen, Hefner-lamp of andere normaallamp), die men zelf op eenvoudige wijze zou kunnen uitvoeren, onafhankelijk van de metingen van anderen op andere laboratoria uitgevoerd.

Bovendien zou men, zooals zal blijken, het uitmeten van verlichte oppervlakken (hier dus een smal lichtstreepje op de thermozuil) en het uitmeten van den afstand van verlicht oppervlak tot lichtbron, wat bij het gebruik van een normaallamp noodzakelijk wordt, bij de directe methode vermijden.

Oorspronkelijk was het mijn bedoeling gebruik te maken van den compensatie Pyrheliometer van ÅNGSTRÖM of van een vereenvoudigde uitvoering van het beginsel dat hieraan ten grondslag ligt.

De gang van zaken zou de volgende zijn geweest. Men laat een hoeveelheid licht in den vorm van een smalle lichtstreep vallen op het platinaplaatje van den Pyrheliometer en meet het electrisch aequivalent door compensatie. Door een ander gelijkvormig plaatje wordt n.l, een electrisch stroompje gevoerd. Achter de plaatjes bevinden zich thermo-elementjes, die zoo aangebracht zijn, dat hunne electromotorische krachten tegen elkaar inwerken. Thermo-elementjes en plaatjes zijn gelijkvormig. Is de hoeveelheid geabsorbeerd licht in het eene plaatje gelijk aan de hoeveelheid door den electrischen

stroom ontwikkelde warmte in het andere plaatje, dan moeten de beide E.M.K.'s elkaar opheffen, en we kunnen dan schrijven: $I = i^2 r$, waarin I de hoeveelheid per tijdseenheid geabsorbeerd licht, i de electrische stroom, r de electrische weerstand in het plaatje beteekent. Is op deze manier I gemeten, dan wordt de pyrheliometer verwijderd en de thermozuil er voor in de plaats gesteld.

Is U_I de uitslag, dien de galvanometer hier tengevolge van krijgt dan is:

$$kU_I = I = i^2 r\,, \quad \text{en dus} \quad k = \frac{i^2 r}{U_I}$$

k is een konstante. Hiermee is de zuil en de galvanometer geijkt. k geeft aan de hoeveelheid op de thermozuil vallende energie, die de eenheid van uitslag veroorzaakt.

In een gesprek hierover met Dr. MOLL, in December 1915, gaf deze een zeer groote vereenvoudiging aan. In plaats van den Pyrheliometer zou men toch een zwart gemaakt platinaplaatje onmiddellijk vóór de zuil kunnen plaatsen. Men heeft dan voor de ijking geen bijzonder toestel meer noodig maar schuift eenvoudig een plaatje voor de zuil, dat men achtereenvolgens verlicht en door een electrisch stroompje doet doorloopen, terwijl men de bijbehoorende uitslagen in den galvanometer meet.

Dr. MOLL was zoo vriendelijk mij een hoeveelheid Wollaston-blik te geven, waarvoor ik hem hierbij hartelijk dank en waardoor hij mij in de gelegenheid stelde zijn uitstekend denkbeeld uit te werken en toe te passen.

De gang van zaken werd nu de volgende:

Een plaatje werd voor de zuil geschoven, er werd een electrische stroom doorgevoerd.

Noem dan den uitslag in den galvanometer, behoorende bij de thermozuil U_i.

De stroomsterkte van den door het plaatje gevoerden stroom i.

Den weerstand ervan r.

dan schrijven we:

$$U_i\, k' = i^2 r \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Vervolgens wordt een lichtbundel van een of andere konstante lichtbron afkomstig, waarvoor in mijn geval een Nernst-lamp dienst deed, op het plaatje geworpen.

Noem den uitslag van den galvanometer U'_I en stel de lichthoeveelheid $= I$ dan is:

$$U'_I\, k' = I \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

De lichthoeveelheid is nu geijkt. Uit (1) en (2) wordt n.l. k' geëlimineerd en we verkrijgen:

$$I = i^2 r \frac{U'_I}{U_i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Vervolgens wordt het plaatje verwijderd en laten we dezelfde I direct op de thermozuil vallen. We krijgen dan:

$$I = U_I k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Indien U_1 voorstelt den uitslag, dien de galvanometer nu krijgt. Uit (3) en (4) volgt nu:

$$k = \frac{i^2 r}{U_I} \frac{U'_I}{U_i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

waarin k weer voorstelt de hoeveelheid energie, die noodig is om de eenheid van uitslag aan de thermozuil te doen toekomen.

Hiermee zijn thermozuil en galvanometer geijkt.

Aangezien nu de gevoeligheid van de thermozuil van Dr. Moll over de breedte van de zuil veranderlijk is, moet men bij de ijking van de zuil tevens bepalen welke plek men geijkt heeft. Om dezelfde reden is het niet onverschillig met welke breedte van lichtbundel men werkt. Om over beide punten een denkbeeld te verkrijgen, werd de gevoeligheid van de zuil bepaald als functie van de breedte van de zuil en tevens als functie van de lengte van de zuil.

Hiertoe werd een zeer smalle lichtbundel 0.2 m.M. breed en 5 m.M. lang, afkomstig van een Nernstlamp, op de zuil geworpen. De stralen vielen loodrecht op de breedterichting van de zuil. Deze stond op een zwaar blok, dat in een richting loodrecht op de stralenrichting verschoven kon worden. Een eenvoudige inrichting was aangebracht om de verschuivingen te meten.

Bij iederen stand van het blok werd een aantal aflezingen gedaan van den uitslag, dien de galvanometer kreeg, indien de lichtbundel op de zuil viel. Vervolgens werd de zuil vertikaal verschoven zoodat een andere plek in de lengterichting van de zuil behandeld kon worden. Ook bij den nieuwen lengtestand werd de breedtefunctie bepaald.

Ten slotte werden de lijnen verkregen die hierbij zijn gevoegd.

De thermozuil was gemaakt in 't jaar 1914 door de firma Kipp en Zn. te Delft (maand Mei, jaar 1914).

De thermo-elementjes waren gemaakt van koper-konstantaan. De zuil was ± 20 m.M. lang en 8 m.M. breed. De zuil was eenmaal hersteld moeten worden, maar vertoonde nog een voldoende gelijkvormigheid.

	Onderste deel der thermozuil.										Middengedeelte der zuil.								
Verschuiving in m.M. loodrecht op de richting der lichtstralen.	13	14	15	16	17	18	17.5	19	20	21	13	14	15	16	17	18	17.5	19	20
Uitslagen van den galvanometer in m.M.	0	±1	4	18	27	28	31	16	3	0		±1	4	16	28	28	31	16	3

	Bovenste deel der zuil.										Gedeelte tusschen boven en midden in.								
Verschuivingen in m.M. loodrecht op de richting der lichtstralen.					17	18	17.5	19							17	18	17.5		
Uitslagen van den galvanometer in m.M.					26	26	29	10							28	28	30		

———— onderste deel der thermozuil
—·—·—·— middelste deel der thermozuil.
——·-·-·- bovenste deel.
-------- deel tusschen bovenste en middelste in.

Horizontaal zijn uitgezet de verschuiving in m.M.

Vertikaal, de uitslagen van den galvanometer door de verlichting der zuil, eveneens in m.M.

Uit het steile verloop der lijnen volgt hoezeer de gevoeligheid van de thermozuil afhankelijk is van de breedterichting van de zuil.

Duidelijk blijkt hier de noodzakelijkheid van scherp instellen op een bepaalde plek.

Heeft men bijv. de thermozuil geijkt bij instelling 16 en gebruikt de zuil later bij instelling 17 dan volgt uit de tabel dat men fouten kan maken van de orde van 50°/₀, indien men althans weder gebruik gemaakt heeft van bundels van 0.2 mM.

De verschuiving van slechts 1 mM. kan dus reeds een grooten invloed hebben. Duidelijk is ook dat de uitslag sterk afhankelijk moet zijn van de breedte van den gebruikten lichtbundel.

Beschouwt men bijv. 2 bundels die per secunde dezelfde hoeveelheid energie naar de thermozuil zenden, wier middens samenvallen in het gevoeligheidsmaximum der zuil, maar wier breedte verschillen en wel achtereenvolgens 1 en 3 mM. mogen zijn, dan volgt uit de tabel dat in het geval van den smallen bundel een ongeveer 20 °/₀ grootere uitslag wordt verkregen. Bij deze berekening is van de gemiddelde waarden van de gevoeligheden gebruik gemaakt.

Uit de grafische voorstelling volgt verder, dat de thermozuil zeer gelijkvormig gemaakt is. De maxima gevoeligheden liggen alle bij 17,5 mM. Dit gelijkmatige en scherpe optreden van het gevoeligheidsmaximum maakt het nu mogelijk dit als instellingskenmerk te gebruiken.

Men gaat hierbij als volgt te werk: Met den te gebruiken bundel bepaalt men de breedtefunctie zooals hier boven geschied is, men kan hieruit nauwkeurig bepalen bij welke instelling de bundel den grootsten uitslag kan vertoonen. Vervolgens zet men de thermozuil op de bepaalde instelling en voert hierna de verlangde metingen uit.

Deze bewerking, die vlug kan geschieden, voert men uit vóór de ijking zoowel als vóór het gebruik van de thermozuil [1]).

Hiermee zijn de moeilijkheden met de instelling opgelost.

Wat nu de breedte der bundels betreft zij opgemerkt, dat bij deze proeven gebruik werd gemaakt van een zwart gemaakt platina plaatje dat 1 m.M. breed was en zich op eenen afstand van 1 m.M. van de thermozuil bevond.

---

[1]) Dr. Moll deelde mij onlangs naar aanleiding van deze instelling mede, dat hij bij relatieve metingen ook instelt op de grootste gevoeligheid en wel door de thermozuil heen en weer te draaien. Daar voor de ijking een zeer nauwkeurige instelling noodig is, geef ik er de voorkeur aan hierbij de breedtefunctie te bepalen om uit de verschillende gevonden punten, grafisch de maxima instelling te bepalen.

Dit plaatje kon nu op eenvoudige wijze gebruikt worden om ook de lichtbundels ongeveer 1 m.M. breed te maken.

Bij de ijking wordt de gebruikte lichtbundel verkregen door uitsnijding door middel van een scherm uit een grooteren evenwijdigen lichtbundel van een Nernstlamp afkomstig. Het scherm is voorzien van schermdeurtjes, zoodat men den te gebruiken bundel breeder en smaller kan maken.

Laat men nu eerst den bundel over de randen van het zich onmiddellijk voor de thermozuil bevindende plaatje heenvallen, dan ziet men behalve het verlichte plaatje, op de thermozuil, 2 lichtstreepen, met den schaduw van het plaatje er tusschen in.

Men schuift nu de deurtjes naar elkaar toe, totdat de beide lichtstreepen op de thermozuil juist verdwenen zijn, iets wat men scherp kan waarnemen. De lichtbundel valt dus nu uitsluitend op het plaatje voor de zuil.

Bij het gebruik van de thermozuil wordt de breedte op overeen komstige wijze ongeveer gelijk één m.M. gemaakt, alleen wordt hier inplaats van schermdeurtjes van een cylinder lensje gebruik gemaakt.

Wat de nauwkeurigheid aangaat merken wij op, dat uit de tabel volgt dat 2 bundels van gelijke intensiteit maar van de breedten 1 en 0.5 m.M., die beide op het maximum zijn ingesteld, ongeveer een verschil in uitslag van 2.5 $^0/_0$ zullen vertoonen. Hieruit volgt dat indien we de breedten op deze wijze misschien tot op 0.1 m.M. gelijk maken, hiermee ook geen groote fouten meer gemaakt zullen worden.

Op de vraag of men de boven gegeven formules hier werkelijk mag toepassen, wordt uitvoerig ingegaan in mijn proefschrift. Ook zal hier niet gesproken worden over de constructies, die naar mijne groote tevredenheid door den chef instrumentmaker van het laboratorium, den Heer Joh. de Zwaan uitgevoerd werden.

Tot nadere toelichting van het onderzoek volgt hier een getallenvoorbeeld.

Door de Nernstlamp bij verschillende spanningen te laten branden, konden de ijkingen steeds bij verschillende lichtsterkten worden uitgevoerd. Eveneens werden steeds verschillende stroomsterkten gebezigd. Deze werden gemeten in een milliampère-meter van „Koeler". De weerstand van het platina plaatje werd met de brug van Wheatstone gemeten.

Voor r, de electrische weerstand, werden de waarden 2.43 Ω, 2.50 Ω, en 2.48 Ω dus gemiddeld 2.47 Ω gevonden.

Voltage lichtbron	U'_I	U_I	U'_I/U_I	gemiddelde waarde
110 Volt	74.1 m.M.	172 m.M.	0.436	0.434
106 „	61.0 „	137.5 „	0.451	
102 „	47.3 „	109.0 „	0.434	
98 „	36.2 „	86.8 „	0.417	

i	U_i	Ontwikkelde warmte in cal. per sec. $i^2 r \times 0.24$	$\frac{i^2 r \times 0.24}{U_i}$ in $\frac{\text{cal.}}{\text{m.M.}}$	gemiddelde waarde
0.015 amp.	179.9 m.M.	$0.015^2 \times 2.47 \times 0.24$	7.42×10^{-7}	7.40×10^{-7}
0.020 „	324.4 „	$0.020^2 \times 2.47 \times 0.24$	7.30×10^{-7}	
0.025 „	500.4 „	$0.025^2 \times 2.47 \times 0.24$	7.49×10^{-7}	
0.030 „	720 „	$0.030^2 \times 2.47 \times 0.24$	7.41×10^{-7}	

$$k = \frac{i^2 r}{U_I} \times \frac{U'_I}{U_i} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

$= 7.40 \times 10^{-7} \times 0.434 = 3.2 \times 10^{-7}$ calor. per seconde. d.w.z. dat 1 m.M. uitslag veroorzaakt wordt door 3.2×10^{-7} calor. per secunde. Hierbij behoort nog aangegeven te worden, dat de afstand van den galvanometerspiegel tot de lat bij deze metingen bedroeg 174.3 m.M.

Den hooggeleerden Heer Prof. Dr. W. Reinders, die mij in staat stelde dit onderzoek op het Phys. Chem. Lab. uit te voeren, ben ik een woord van hartelijken dank verschuldigd, mede voor de aanmoediging bij het werk ondervonden.

Delft, 15 Juli 1917.

Scheikunde. — De Heer BÖESEKEN biedt een mededeeling aan van den Heer H. I. WATERMAN: „*Over den invloed van verschillende stoffen op de ontleding van monosen door alkali en op de inversie van rietsuiker door zoutzuur*. III. *Configuratie van de oxybenzoëzuren en van sulfanilzuur*."

(Mede aangeboden door den Heer HOOGEWERFF.)

Benzoëzuur, salicylzuur en m. en p. oxybenzoëzuur.

In een vorige mededeeling[1]) heb ik aangetoond, dat in alkalische oplossing phenol zich als éénbasisch zuur gedraagt. Waar nu te verwachten is, dat benzoëzuur in alkalische oplossing als éénbasisch zuur zal werken, zou men bij aanname van de oxybenzoëzuren als dragers van de som der eigenschappen van phenol eenerzijds, benzoëzuur anderzijds, kunnen vermoeden, dat in alkalische oplossing deze oxybenzoëzuren zich als tweebasisch zuur zullen gedragen. Het is echter gebleken, dat alleen meta- en para-oxybenzoëzuur hieraan voldoen. Het o-oxybenzoëzuur (salicylzuur) werkt in alkalische oplossing als éénbasisch zuur.

De beschrijving der desbetreffende proeven vindt men in tabel I^a en I^b. (Zie pag. 527 en 528).

Uit de polarisatie bij aanvang der proeven blijkt, dat noch benzoëzuur, noch de drie oxybenzoëzuren de polarisatie van glukose in belangrijke mate beïnvloeden (tabel I^a en I^b). Terwijl de aanwezigheid van 5 cM³ 1,06 normaal natriumhydroxyde-oplossing na $3^1/_2$ uur de polarisatie van + 11,1 tot resp. + 5,8 en + 5,9 heeft doen dalen (Nos. 5 en 8, I^a), heeft toevoeging van 1 milligrammolecuul salicylzuur en benzoëzuur tengevolge, dat de polarisatie slechts tot + 6,4 en + 6,6 (Nos 6 en 7, I^a) is gedaald.

Iets dergelijks nemen we waar bij dezelfde proeven na ± $6^1/_2$ uur; onder invloed van 5 cM³ 1,06 N. NaOH is hier de polarisatie tot resp. + 3,3 (N°. 5) en + 3,1 (N°. 8) verminderd, bij Nos. 6 en 7 slechts tot + 3,9 en + 4,0. 1 milligrammolecuul der genoemde zuren compenseert de werking van iets minder dan 1 cM³ 1,06 N. NaOH; salicylzuur en benzoëzuur gedragen zich dus ten naaste bij als éénbasische zuren. Indien salicylzuur als 2-basisch zuur werkzaam zou zijn, zou de polarisatie van N°. 6 (I^a) na $3^1/_2$ en $6^1/_2$

[1]) Deze Verslagen, 27 April 1917. Bd. **25**, 1509.

uur niet resp. + 6,4 en + 3,9, maar ongeveer + 7,6 en + 5,4 hebben moeten bedragen. Ook de intensiteit der geelkleuring was hiermede in overeenstemming. De kleur van Nos 6 en 7 (I[a]) na

TABEL I*a*. Onderzoek van benzoëzuur [1]) en salicylzuur [1]) in alkalische oplossing.

Nummer		Toegevoegd	Toegevoegd aantal cM^3. 1.06N. NaOH		Polarisatie (2 d.M.) in graden VENTZKE: bij aanvang	Polarisatie (2 d.M.) in graden VENTZKE: na ± 3½ uur	Polarisatie (2 d.M.) in graden VENTZKE: na ± 6½ uur	Kleur der oplossing na 24 uur
1	40 cM^3 ± 5 % glukose		0	Aangevuld tot 50 cM^3. en geplaatst in luchtthermostaat met watermantel. Temp.: 33°—34°	+ 11.2	+ 11.1	niet bepaald	kleurloos
2	id.		2		+ 10.7	+ 8.9	+ 6.9	weinig lichtgeel
3	id.		3		+ 10.2	+ 7.6	+ 5.4	lichtgeel
4	id.		4		+ 10.3	+ 6.9	+ 4.1	donkerder lichtgeel
5	id.		5		+ 9.9	+ 5.8	+ 3.3	geel
6	id.	138 milligr. salicylzuur = 1 milligr. molecuul	5		+ 10.1	+ 6.4	+ 3.9	donkerder lichtgeel
7	id.	122 milligr. benzoëzuur = 1 milligr. molecuul	5		+ 10.1	+ 6.6	+ 4.0	donkerder lichtgeel
8	id.		5		+ 9.9	+ 5.9	+ 3.1	geel

1) Praeparaten uit de laboratoriumverzameling.

35

TABEL I*b*. Onderzoek van o.-,[1]) m.-,[1]) en p.-[1]) oxybenzoëzuur in alkalische oplossing.

Nummer		Toegevoegd	Toegevoegd aantal cM³. 1.06 N. Na OH		Polarisatie (2 d.M.) in graden Ventzke bij aanvang	Polarisatie (2 d.M.) in graden Ventzke na ruim 3 uur	Kleur der oplossing na ± 21 uur
1	40 cM³ ± 5 % glukose		0	Aangevuld tot 50 cM³. en geplaatst in luchtthermostaat met watermantel. Temperatuur 33°—34°	+ 11.4	niet bepaald	kleurloos
2	id.		2		+ 10.9	+ 8.5	lichtgeel
3	id.		3		+ 10.5	+ 7.5	geel
4	id.		4		+ 10.1	+ 6.2	geelbruin
5	id.		5		+ 9.9	+ 5.3	bruin
6	id.	146 mgr. salicylzuur = 1.06 milligrammolecuul	5		+ 10.0	+ 6.4	geelbruin
7	id.	146 mgr. m. oxybenzoë-zuur = 1.06 mgr.molec.	5		+ 10.2	+ 7.5	geel, iets donkerder dan n⁰. 3
8	id.	165 mgr. p. oxybenzoë-zuur = 1.06 mgr.mol. [2])	5		+ 10.4	+ 7.7	geel
9	id.		5		+ 9.8	+ 5.3	bruin

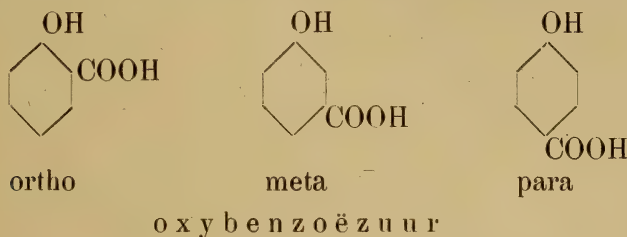
[1]) De onderzochte preparaten waren van Kahlbaum betrokken.
[2]) C_6H_4 (OH) COOH. 1 Aq.

24 uur was ten naaste bij gelijk aan die van N⁰. 4 (I*a*). Uit de in I*b* vermelde resultaten blijkt, dat bij Nos. 5 en 9, waar 5 cM³ 1,06 N. NaOH is toegevoegd, de polarisatie na 3 uur van + 11,4 op + 5,3 is gedaald. (Nos. 5 en 9, I*b*). De aanwezigheid van 1,06 milligrammolecuul van meta- en para-oxybenzoëzuur heeft de polarisatie slechts tot + 7,5 en + 7,7 (Nos. 7 en 8, I*b*) doen dalen,

ongeveer even ver als bij N°. 3 (I^b), waar 3 cM^3 1,06 N. NaOH was toegevoegd.

1 milligrammolecuul van m.- en p.-oxybenzoëzuur heft dientengevolge de werking van 2 cM^3 N. NaOH volledig op. Om allerlei toevallige afwijkingen bij de vergelijking buiten te sluiten, diende proef N°. 6 (I^b), waaruit ook nu weer volgde, dat salicylzuur zich in alkalische oplossing als éénbasisch zuur gedraagt.

De kleurintensiteit der vloeistoffen, die ditmaal (I^b) na 21 uur werd waargenomen, was met dit alles vrij goed in overeenstemming. [1]) In het bovenstaande heeft men een tegenstelling tusschen ortho-oxybenzoëzuur eenerzijds en de meta- en para-isomeren anderzijds leeren kennen, welke niet in de gewone constitutie-formules:



oxybenzoëzuur

tot uiting komt.

Deze tegenstelling was trouwens reeds in verschillende andere opzichten gebleken, zooals:

1°. De geringe oplosbaarheid van salicylzuur in water en de sterke oplosbaarheid in olie [2]).

2°. De moeilijke aantastbaarheid van salicylzuur door organismen, vergeleken met de gemakkelijke aangrijpbaarheid van m. en p. oxybenzoëzuur [2]).

3°. De antiseptische werking van salicylzuur, die ten nauwste met de onder 1°. en 2°. genoemde eigenschappen verband houdt [2]).

Bij dergelijke verbindingen verhoogt de aanwezigheid van hydroxylgroepen in het algemeen de oplosbaarheid in water en vermindert de oplosbaarheid in olie.

Een vermeerdering van het aantal hydroxylgroepen verhoogt in vele gevallen ook de aangrijpbaarheid der verbindingen [2]).

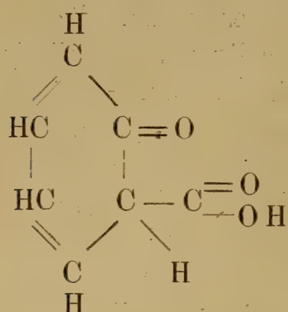
Deze beschouwingen leiden er toe de meestal aan salicylzuur toegekende constitutieformule (zie boven) te verwerpen en wel vooral

---

[1]) Opgemerkt moet worden, dat aan de waarneming der kleurintensiteit geen absolute, maar alleen relatieve waarde kan toegekend worden, zoodat de waarnemingen van één serie proeven alleen onderling vergelijkbaar zijn. Dit geldt ook, zij het in wat minder sterke mate, voor de polarisatie, omdat de aanvangstemperaturen niet dezelfde, maar afhankelijk zijn van de kamertemperatuur.

[2]) J. Böeseken en H. I. Waterman, Deze Verslagen, 25 Nov. 1911, pg. 552.

op grond van de aanwezigheid in deze formule van een hydroxylgroep in de kern naast de carboxylgroep.



Een formule als door BRUNNER[1]) is voorgesteld, is in overeenstemming met de genoemde eigenschappen van het salicylzuur.

Melkzuur,


$CH_3 . CHOH . COOH$

appelzuur,


$COOH . CHOH . CH_2 . COOH$

wijnsteenzuur,


$COOH . CHOH . CHOH . COOH$

citroenzuur.


$COOH.CH_2 . C(OH).(COOH)CH_2COOH.$

Het onderzoek dezer vier zuren bleek geheel in overeenstemming met hetgeen op grond van hun constitutieformule, alsmede van mijn vroeger beschreven proeven te verwachten was.

Aan de alifatische alkoholen, zooals methyl- en aethylalkohol komen n.l. in alkalische oplossing geen zure eigenschappen toe[2]).

Te verwachten was dus, dat melkzuur, appelzuur, wijnsteenzuur en citroenzuur zich, wegens het bezit van een overeenkomstig aantal carboxylgroepen, als resp. één-, twee-, twee- en drie-basisch zuur zouden gedragen. De in verband hiermee verrichte proeven vindt men in tabel II (zie volgende pag.).

Hippuurzuur en sulfanilzuur[3])


$C_6H_5CO.NH . CH_2.COOH$


$p.C_6H_4(NH_2)SO_3H.$

Hoewel omtrent deze verbindingen van te voren niets met zekerheid te besluiten was, kon op grond van het neutrale gedrag van acetamide ($CH_3.CO.NH_2$) en ureum ($CO(NH_2)_2$)[4]) in zure en alkalische oplossing verwacht worden, dat ook de aminogroep van het benzoylaminoazijnzuur deze verbinding niet in staat zou stellen om zoutzuur onder de omstandigheden mijner proefnemingen te binden.

In analogie met vroegere waarnemingen kon verwacht worden, dat hippuurzuur zich in zure oplossing neutraal, in alkalische oplos-

---

[1]) Zie A. F. HOLLEMAN, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern; Leipzig, 1910, pg. 180.

[2]) Chemisch Weekblad **14**, 119 (1917).

[3]) De gebruikte preparaten waren uit de verzameling van het laboratorium.

[4]) Deze Verslagen, 30 Juni 1917, Bd. XXVI, pg. 237.

sing, wegens het bezit der carboxylgroep, als éénbasisch zuur zou gedragen. De desbetreffende proeven waren hiermee in overeenstemming.

TABEL II. Melkzuur, appelzuur, wijnsteenzuur en citroenzuur in alkalische oplossing.

IIa. Appelzuur en wijnsteenzuur.[1])

Nummer	Toegevoegd		Toegevoegd aantal cM³. 1.06 N. NaOH		Polarisatie (2 d.M.) in graden VENTZKE Aanvang	Polarisatie na ± 6½ uur	Kleur der vloeistof na ± 24 uur
1	40 cM³. ± 5 % glukose		3	Aangevuld tot 50 cM³. en geplaatst in luchtthermostaat met watermantel. (Temp. 33°—34°).	+ 10.3	+ 5.7	lichtgeel
2	id.		5		+ 9.8	+ 3.6	geel
3	id.	150 mgr. wijnsteenzuur = 1 m.grammolecuul [2])	5		+ 11.0	+ 5.7	lichtgeel
4	id.	134 milligr. appelzuur = 1 milligrammolecuul [2])	5		+ 10.0	+ 5.2	lichtgeel

IIb. Melkzuur en citroenzuur.[1])

Nummer	Toegevoegd		Toegevoegd aantal cM³. 1.06 N. NaOH		Polarisatie (2 dM.) in graden VENTZKE aanvang	Polarisatie na ± 6 uur	Kleur der vloeistof na ± 24 uur
1	40 cM³. ± 5 % glukose		0	Aangevuld tot 50 cM³. en geplaatst in luchtthermostaat met watermantel. (Temperatuur 33°—34°).	+ 11.0	+ 11.4	kleurloos
2	id.		2		+ 10.7	+ 6.4	weinig lichtgeel
3	id.		3		niet bepaald	+ 4.8	lichtgeel
4	id.		4		niet bepaald	+ 3.8	geel
5	id.		5		+ 9.6	+ 2.6	geelbruin
6	id.	210 milligr. citroenzuur (+1Aq.) = 1 mgr molec.	5		+ 10.7	+ 6.1	weinig lichtgeel
7	id.	90 milligr. melkzuur = 1 milligrammolecuul	5		+ 10.2	+ 3.6	geel
8	id.		5		+ 9.9	+ 2.8	geelbruin

1) De gebruikte preparaten waren uit de verzameling van het laboratorium.

2) De polarisatie door het wijnsteenzuur en appelzuur veroorzaakt is zeer gering.

Indien men voor het sulfanilzuur de open formule aanneemt, kon men voor deze verbinding een gedrag als éénbasisch zuur in alkalische oplossing en als éénzurige base in zure oplossing voorspellen. Het bleek evenwel, dat sulfanilzuur zich in zure oplossing neutraal en alleen in alkalische oplossing als éénbasisch zuur gedraagt.



In tabel III[a] en III[b] vindt men de hierop betrekking hebbende proefnemingen vereenigd.

TABEL III*a*. **Hippuurzuur en sulfanilzuur in alkalische oplossing.**

Nummer		Toegevoegd	Toegevoegd aantal cM³. 1.06 N. NaOH		Polarisatie (2 d.M.) in graden VENTZKE: bij aanvang	Polarisatie (2 d.M.) in graden VENTZKE: na ± 6 uur	Kleur na ± 24 uur
1	40 cM³. ± 5 % glukose		0	Aangevuld tot 50 cM.³ en geplaatst in luchtthermostaat met watermantel. (Temp. 33°—34°.)	+ 11.0	+ 11.4	kleurloos
2	id.		2		+ 10.7	+ 6.4	weinig lichtgeel
3	id.		3		niet bepaald	+ 4.8	lichtgeel
4	id.		4		niet bepaald	+ 3.8	geel
5	id.		5		+ 9 6	+ 2.6	geelbruin
6	id.	209 milligram sulfanilzuur = 1 milligram-molecuul (+ 2 aq.)	5		+ 10.2	+ 3.6	geel, iets donkerder dan nº. 4
7	id.	179 milligram hippuurzuur = 1 milligrammolecuul	5		+ 10.1	+ 3.7	geel, iets donkerder dan nº. 4
8	id.		5		+ 9.9	+ 2.8	geelbruin

TABEL III*b*. Hippuurzuur en sulfanilzuur in zure oplossing.

Nummer		Toegevoegd	Toegevoegd aantal cM.³ 1.01 N. HCl		Polarisatie (2 dM.) in graden VENTZKE na $18^3/_4$ uur	Polarisatie (2 dM.) in graden VENTZKE na ± 26 uur	Polarisatie (2 dM.) in graden VENTZKE na 67 uur
1	50 cM.³ eener oplossing die 260 Gr. saccharose p. L. bevat		0	Aangevuld tot 100 cM.³ en geplaatst in luchtthermostaat met watermantel. (Temp. 33°—34°).	+ 49.5	+ 49.4	niet bepaald
2	id.		2		+ 22.1	+ 15.2	— 6.5
3	id.		3		+ 12.6	+ 5.3	— 11.5
4	id.		4		+ 6.2	— 0.8	— 13.0
5	id.		5		+ 1.0	— 5.0	— 13.7
6	id.	209 milligram sulfanilzuur = 1 milligrammolecuul	5		[1]) + 1.0	— 5.3	— 13.7 [2])
7	id.	179 milligram hippuurzuur = 1 milligrammolecuul	5		[1]) + 1.2	— 5.0	— 13.7
					(2–6) temperatuur der polarisatievloeistof was 26°.5	(2–6) temperatuur der polarisatievloeistof was 28°	(3–5) temp. d. polarisatie vloeistof was 28°.5

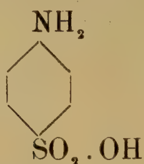
[1]) Bij het begin der proef was nog niet alles opgelost. Na 3 uur was het sulfanilzuur nagenoeg opgelost; het hippuurzuur was toen nog niet geheel in oplossing gegaan, dit was echter wel het geval na $18^3/_4$ uur, toen de polarisatie werd verricht

[2]) Vloeistof was lichtgeel gekleurd.

Uit de proeven 6 en 7 (III^a) ziet men, dat de polarisatie na ± 6 uur op resp. + 3,6 en + 3,7 gekomen is. Dit getal is nagenoeg gelijk aan de polarisatie van N°. 4 na denzelfden tijd, waaruit volgt, dat 1 milligrammolekuul sulfanilzuur en hippuurzuur elk de werking van iets minder dan 1 cM³ 1,06 N. NaOH compenseeren. Zij werken in alkalische oplossing practisch als éénbasisch zuur. Op de inversie

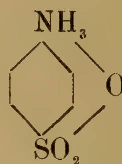
van rietsuiker door zoutzuur (III[b]) zijn genoemde zuren practisch zonder invloed.

Dit brengt ons ertoe voor sulfanilzuur in alkalische oplossing de „open" structuurformule, in zure oplossing de „gesloten" formule aan te nemen.



in alkalische oplossing

Sulfanilzuur



in zure oplossing

Dordrecht, Augustus 1917.

Physiologie. — De Heer VAN RIJNBERK biedt eene mededeeling aan van den Heer S. DE BOER: „*Zijn contractiliteit en geleidingsvermogen twee gescheiden eigenschappen bij de skeletspieren en het hart?*"

(Mede aangeboden door den Heer WERTHEIM SALOMONSON).

In 1888 verrichtte BIEDERMANN experimenten met skeletspieren, waaruit hij besloot, dat onder bepaalde omstandigheden, deze spieren nog prikkelbaar zijn en het geleidingsvermogen nog hebben behouden, terwijl de contractiliteit is opgeheven. Hij legde den sartorius van kikkers over een zekere lengte in water. Wanneer ze eenigen tijd daarin hadden gelegen, prikkelde hij het einde van den sartorius, dat met het water in aanraking was geweest. Het gevolg hiervan was, dat het geprikkelde gedeelte van de spier, dat in het water was geweest, niet contraheerde, doch wel het overige deel. ENGELMANN herhaalde dit experiment en verkreeg denzelfden uitslag. Tevens bracht ENGELMANN dit experiment over op het hart. Hij bracht gedurende eenigen tijd de boezems van kikkerharten in water, prikkelde dan de boezems en zag daarna de kamer contraheeren, terwijl de boezems geen contractie vertoonden. Met de volgende zinsneden geeft ENGELMANN zijn resultaten weer: „Von der Richtigkeit der Thatsache hatte ich mich durch eigene Versuche am Sartorius curarisirter Frösche überzeugt. Die Bestätigung ist so leicht, wie das Resultat überraschend. Der Muskel wird in der ganzen Ausdehnung, in welcher das Wasser ihn seiner Contractilität beraubt, gleichsam zum Nerv. So nun auch die Muskelbündel der Vorkammern: sie verlieren im Wasser ihren Charakter als Muskeln und behalten ihre Function als motorische Nerven der Kammer". Verder „dass die Muskelfasern der Vorkammer auch nach vollständiger Aufhebung ihrer Contractilität doch den Bewegungsreiz für den Ventrikel noch fort zu pflanzen im Stande sind, und zwar mit einer Geschwindigkeit durchaus derselben Ordnung, wie wenn das Verkürzungsvermögen erhalten wäre".

Het is mij nu gebleken, dat de conclusies, die BIEDERMANN en ENGELMANN uit hunne experimenten trokken, geheel onjuist zijn. Dit moge blijken uit de volgende experimenten, die ik hierover verrichtte. In de eerste plaats over de skeletspieren. Ik bevestigde een m Gastrocnemius van een kikvorsch aan een hefboom en

plaatste de spier in een oplossing van RINGER. Dan bracht ik door directe prikkeling de spier tot contractie en registreerde deze door middel van den hefboom op een stilstaande beroete trommel. Daarna verving ik de vloeistof van RINGER door water. Na 5 minuten was de punt van den hefboom reeds duidelijk gestegen; nu wordt de trommel een eindje gedraaid en opnieuw door directe prikkeling een contractie verwekt en opgeschreven. Zoo wordt telkens om de vijf minuten de trommel een eindje met de hand gedraaid en daarna een contractie op de stilstaande trommel overgebracht. Het resultaat is in Fig. 1 weergegeven. We zien, dat na elke vijf minuten de punt van den hefboom is gestegen en dat na 25 minuten de punt van den hefboom is gestegen boven den top van de eerste geregistreerde curve. Dan antwoordt de spier ook niet meer op een prikkel met een verkorting. De verklaring van dit experiment is de volgende: door het verblijf in het water neemt de spier veel water op, zwelt op en streeft naar den bolvorm. Daardoor komen de uiteinden van de spier dichter bij elkaar en komt een opzwellingsverkorting tot stand. Zoodra deze opzwellingsverkorting de Zuckungshoogte overtreft, zijn de mechanische verhoudingen van de spier zoodanig geworden, dat na een prikkel geen verkorting meer manifest kan worden. De prikkelbaarheid en het geleidingsvermogen zijn intact en de verkorting is er al door de opzwelling. De actieve verkorting van de fibrillen brengt de uiteinden van de spier niet meer dichter bij elkaar, omdat deze reeds door het opzwellen tot op den kleinst mogelijken afstand tot elkaar genaderd zijn. Waar het op aankomt is dus dit, dat zulk een gezwollen spier niet kan dilateeren.

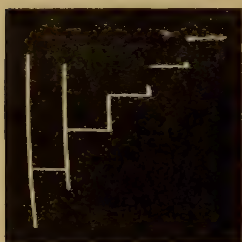


Fig. 1.

Bij het kikkerhart richtte ik mijn experimenten op de volgende wijze in. Ik bond een canule van KRONECKER door den sinus venosus in de boezems, nadat ik het septum atriorium en de atrioventriculairkleppen verwoest had. Onder een waterdruk van 9 mM. doorstroomde ik daarna het hart met de oplossing van RINGER en bracht de hartcurven door middel van suspensie over op een beroete trommel. Dan verving ik de Ringersche vloeistof door water. Het hart stond dan in korten tijd stil en wel ter hoogte van de toppen der tevoren geregistreerde curven (zie Fig. 2). Wanneer men daarna weer opnieuw Ringersche vloeistof door het hart voert, kan men opnieuw het hart doen pulseeren, nadat eerst de zwellingsverkorting van de

hartspier is afgenomen. Evenals bij de skeletspieren heeft het hart door de doorstrooming met water een sterke zwelling ondergaan en is de afstand basis-punt van de kamer afgenomen. Ook hier zijn dus de mechanische verhoudingen zoodanig geworden, dat een actieve verkorting van de hartspier niet tot uiting kan komen. Na de vervanging van het water door Ringersche vloeistof treedt het herstel der systolen op, nadat eerst door afname van de zwelling weer een verlenging van de hartspier is ingetreden. Fig. 2 vertoont deze verhoudingen duidelijk. Het herstel der systolen is hier niet volledig, doordat de stilstand vrij lang geduurd heeft. Men bereikt overigens gemakkelijk een volledig herstel der kamersystolen, als men het hart korten tijd met water doorstroomt.

Tijd 1 min.

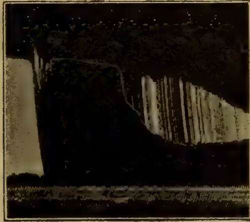


Fig. 2.

Het verdwijnen der contractiliteit bij behouden geleidingsvermogen en prikkelbaarheid, zooals Biedermann en Engelmann zich dat voorstelden bij de skeletspieren en het hart, is derhalve slechts schijnbaar. Om aan te toonen, dat de processen, die aan de contractie ten grondslag liggen wel in het door water opgezwollen hart plaats vinden, heb ik me bediend van den snaargalvanometer. Van de doorstroomde gesuspendeerde kikkerharten leidde ik de actiestroomen af na 1 onpolariseerbare electrode op de hartpunt en 1 op de atrio-ventriculairgrens te hebben geplaatst. Wanneer ik nu met water doorstroomde, stond het hart spoedig stil in maximalen verkortingstoestand door de opzwelling. Gedurende eenigen tijd in den aanvang van den stilstand bleven de actiestroomen bestaan (zie Fig. 3). Hiermee stond het dus vast, dat gedurende den stilstand in maximalen verkortingstoestand de automatie en het geleidingsvermogen van het hart was bewaard gebleven.

Het zij mij vergund nog een enkel woord te wijden aan de kritiek, die Kaiser meende te moeten uitoefenen op de experimenten van Biedermann en Engelmann. Deze physioloog schreef de resultaten van Biedermann en Engelmann toe aan stroomlissen, die van af den prikkelaar het spiergedeelte (hartgedeelte), dat niet met het water in aanraking was geweest, tot contractie zouden hebben gebracht. Deze kritiek is onverdiend. Mijn experimenten, waarin de met water geimbibeerde stilstaande kikkerharten nog electrogrammen opleverden, leeren ons, dat hierin de processen, die aan de contractie en de prikkelgeleiding ten grondslag liggen, wel kunnen blijven bestaan.

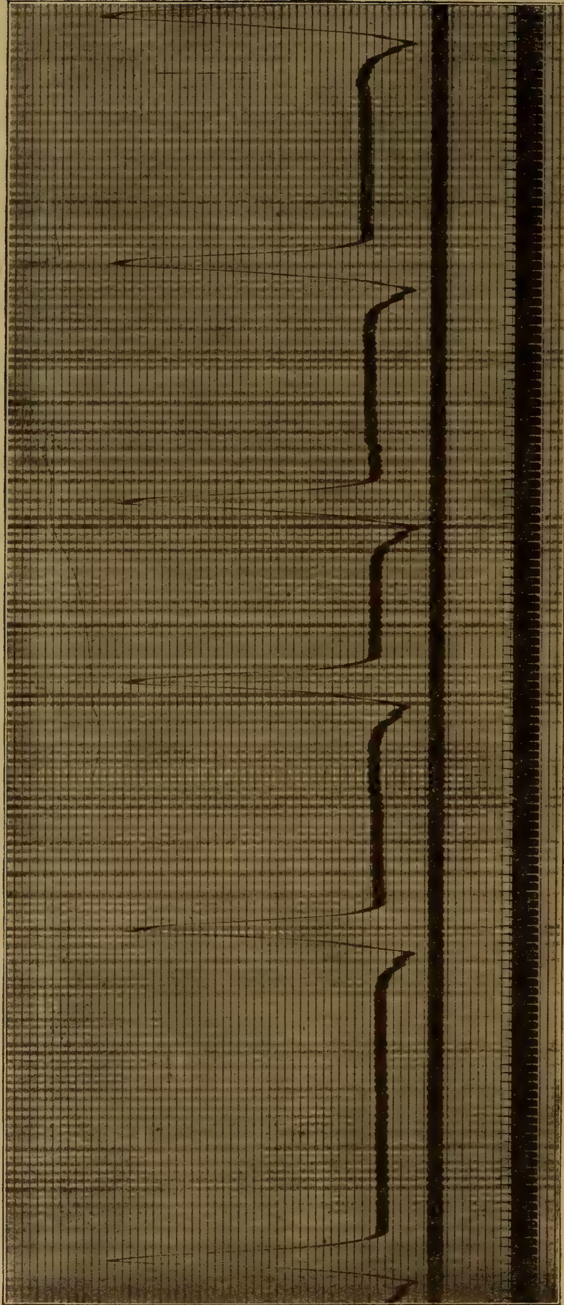


Fig. 3.

De experimenten van BIEDERMANN en ENGELMANN blijven onaantastbaar.

Hun vérgaande conclusies, die met belangrijke algemeen physiologische vraagstukken verband houden, zijn echter geenszins gewettigd. Hunne experimenten leveren niet het bewijs dat prikkelgeleiding en contractiliteit 2 gescheiden eigenschappen zijn, omdat de in water opgezwollen spieren (hart) hierdoor reeds maximaal verkort zijn en dus een actieve verkorting niet manifest kan worden.

In deze korte voorloopige mededeeling wensch ik me van vérstrekkende conclusies en beschouwingen te onthouden, doch wil alleen nog opmerken, dat evenmin als de contractie en de prikkelgeleiding, ook de contractie en de actiestroom niet van elkaar moeten worden gescheiden.

Voor den samenhang tusschen contractie en actiestroom is trouwens ook EINTHOVEN [1]) in 't vorige jaar in een zijner geschriften opgekomen.

[1]) Pflügers Archiv. Bd. 166, Seite 109, 1916.

Scheikunde. — De Heer HOOGEWERFF biedt, namens de Heeren A. SMITS en J. GILLIS, een mededeeling aan: „*Over Melksuiker*". II.

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

Ternaire pseudo T, x figuur.

Ontwerpen wij de pseudo ternaire T, x-figuur, dan komen wij tot de volgende voorstelling Fig. 9.

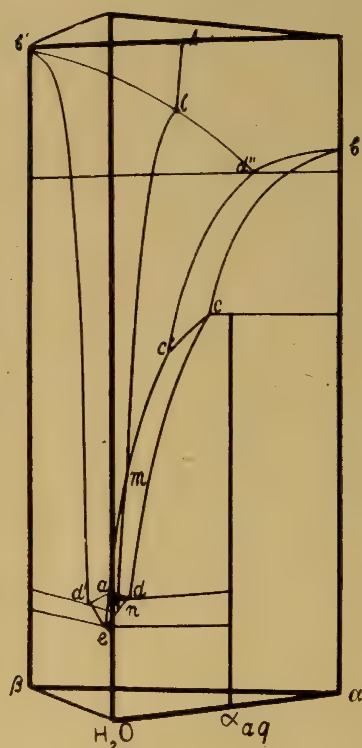
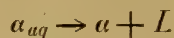


Fig. 9.

In het zijvlak voor α-anhydride—H_2O is bekend de begin-oplosbaarheid van 0° tot 25° (bepaald door HUDSON l.c.); verder is bekend de ligging van het eutecticum bij —0,3° en 0,27 mol °/₀ α (punt d).

Wij vonden het smeltpunt van α bij 222°,8 en dat van α_{aq} bij 201°,6. Wat het werkelijke transformatiepunt van α_{aq} betreft. d.w.z. het punt waar, onder den druk van 1 atm. de volgende omzetting intreedt;



$$\alpha_{aq} \rightarrow \alpha + L$$

daarvan is vastgesteld kunnen worden, dat het boven 100° ligt; want, wanneer α-anhydride bij 100° in een verzadigde melksuiker-oplossing werd gebracht, trad nog een duidelijk warmte-ontwikkeling op, als bewijs, dat bij deze temperatuur nog hydratatie van het vaste α-anhydride plaats grijpt.

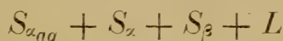
Neemt men in plaats van een verzadigde melksuikeroplossing zuiver water van 100°, dan neemt men deze warmte-ontwikkeling niet waar, omdat de oplossingssnelheid bij deze temperatuur groot is en de negatieve oplossingswarmte dan de kleinere positieve hydratatiewarmte voor ons verbergt.

In het zijvlak voor het stelsel β-anhydride-water is bekend de begin-oplosbaarheid bij 0°, het eutecticum d' liggende bij —2°,3 en 2,2 mol °/₀ β en verder het smeltpunt van H_2O (punt a), en het smeltpunt van β-anhydride b', liggende bij 252°,2.

In het zijvlak voor α-anhydride + β-anhydride kennen wij alleen de smeltpunten b en b' van α en β-anhydride, terwijl hier is aangenomen dat er een eutecticum optreedt (punt d'').

De smeltvlakken in de ruimte zijn in de ruimtefiguur duidelijk zichtbaar. Daar waar de smelt- of oplosbaarheidsvlakken elkaar snijden ontstaat een driephasenlijn en daar waar die driephasenlijnen elkaar ontmoeten — en deze ontmoeting heeft altijd plaats door drie driephasenlijnen tegelijk — ontstaat een quadrupelpunt.

In onze ruimtefiguur zijn twee quadrupelpunten aan te wijzen, ten eerste het punt c' liggende boven 93°,5 waar met elkaar koëxisteeren



$$S_{\alpha_{aq}} + S_{\alpha} + S_{\beta} + L$$

en ten tweede het ternaire eutecticum e, waar koëxisteeren



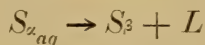
$$S_{\alpha_{aq}} + S_{\beta} + S_{H_2O} + L$$

liggende volgens berekening bij —2,6°.

De T, x-ruimtefiguur van het binaire stelsel.

In de hier beschreven ternaire pseudofiguur ligt nu het binaire stelsel. Dit stelsel krijgen wij, wanneer wij door de as voor den component H_2O het evenwichtsvlak aanbrengen voor het evenwicht $\alpha \leftrightarrows \beta$ in waterige oplossing bij verschillende totaal-concentraties en verschillende temperaturen.

Dit evenwichtsvlak snijdt het smeltvlak van β-anhydride volgens de lijn lm, waaruit volgt dat in het binaire stelsel water-melksuiker van m tot l de verzadigde oplossingen in stabielen toestand koëxisteeren met β-anhydride. In het punt m treedt hierin verandering op, want beneden dit punt snijdt het evenwichtsvlak niet het smeltvlak van β-anhydride, doch het smeltvlak van α_{aq}, zoodat hieruit duidelijk is, dat het punt m het gevonden merkwaardige *overgangs-deshydratiepunt* voorstelt, dat bij 93°,5 is gelegen, en waar bij warmtetoevoer de transformatie



$$S_{\alpha_{aq}} \rightarrow S_{\beta} + L$$

plaats heeft.

Verder snijdt het genoemde evenwichtsvlak natuurlijk ook nog het ijsvlak, en de snijlijn an geeft hier aan de smeltlijn van het ijs in het binaire stelsel. Deze smeltlijn van het ijs en de smeltlijn van het hydraat snijden elkaar in n (bij —0,65° en ± 0,6 mol. %) waar het evenwichtsvlak de eutectische lijn de van het pseudo-ternaire stelsel ontmoet.

Er dient hier nog op gewezen te worden, dat de gedaante van het evenwichtsvlak kon afgeleid worden uit de eindoplosbaarheid van $S_{\alpha_{aq}}$ en S_{β} van 0° tot 170° en verder uit de projectie van deze lijn op het grondvlak over het temperatuurtraject 0° tot 100°.

Theorie der mutarotatie.

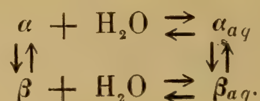
Op grond van de nieuwe beschouwingswijze waartoe wij door ons experimenteel onderzoek werden geleid, komen wij nu ook tot een theorie over mutarotatie die essentieel verschillend is van die door HUDSON opgesteld.

Zooals uit de hier gegeven verklaring van het gedrag van het stelsel water-melksuiker volgt, moet dit stelsel pseudoternair worden opgevat, waarbij dan water een komponent en α- en β-melksuiker de pseudokomponenten zijn. Hieruit volgt onmiddellijk, dat moet worden aangenomen, dat deze verschillende molecuulsoorten naast elkaar voorkomen in de vloeibare phase, waarin zich het verschijnsel der mutarotatie afspeelt. Verder weten wij, dat er bij melksuiker een hydraat α_{aq} in vasten toestand bekend is. Dit alleen reeds zou er op wijzen dat dit hydraat ook in de oplossing voorkomt; waarvoor zooals wij hebben gezien ook andere verschijnselen pleiten.

Nu ligt het voor de hand dat wanneer het α-anhydride zich met water kan vereenigen tot een hydraat, dit ook het geval zal zijn met de β-modificatie. Dat wij dit hydraat niet in vasten toestand kennen pleit in het geheel niet tegen deze aanname, want dit zegt ons in dit verband alleen, dat de oplosbaarheid van het β_{aq} grooter moet zijn dan die van β-anhydride, hetgeen bij de andere pseudokomponent dan juist andersom is.

Voor de aanname van β_{aq}, in de oplossing, pleit dan verder nog dit, dat bij de maltose, een stof die ook mutarotatie vertoont, het β_{aq} in vasten toestand bekend is [1]), doch het α_{aq} niet, en dus hier juist wordt gevonden wat nog bij de melksuiker werd gemist.

Wij nemen daarom aan, dat in de waterige oplossing zich het volgende evenwicht instelt:



$$\begin{array}{ccc} \alpha + H_2O & \rightleftarrows & \alpha_{aq} \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ \beta + H_2O & \rightleftarrows & \beta_{aq}. \end{array}$$

In dit symbool staan twee omzettingen waarvan wij kunnen zeggen dat zij met groote snelheid verloopen.

---

[1]) J. Amer. Soc. **31** 76 (1909) en **32** p. 894 (1910).

Ten eerste de reactie



$$\alpha + H_2O \rightleftarrows \alpha_{aq}.$$

Dit volgt uit hetgeen in de eerste mededeeling is vermeld.

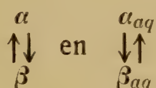
Wat de omzetting



$$\beta + H_2O \rightleftarrows \beta_{aq}$$

betreft, moeten wij verwijzen naar het stelsel H_2O-maltose, waarbij ook is vastgesteld dat deze reactie zéér snel verloopt. Men zou derhalve kunnen zeggen dat bij de suikers het hydratatie-evenwicht zich zéér snel schijnt in te stellen, en op grond daarvan nemen wij dan ook aan, dat het hydratatie-evenwicht van β-anhydr. zich snel instelt.

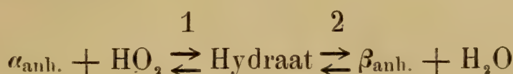
Op deze wijze komt men dus tot de conclusie dat de instelling van de evenwichten



$$\begin{matrix} \alpha \\ \uparrow\downarrow \\ \beta \end{matrix} \quad \text{en} \quad \begin{matrix} \alpha_{aq} \\ \downarrow\uparrow \\ \beta_{aq} \end{matrix}$$

voor de mutarotatie verantwoordelijk moeten worden gesteld m.a.w. dat deze evenwichtsinstellingen *langzaam* plaats vinden.

Bij deze opvatting is het bezwaar, dat in de mutarotatie-theorie van HUDSON ligt en ook door hem zelf wordt erkend, geheel opgeheven. HUDSON nam immers aan, dat men te doen zou hebben met de volgende evenwichten



$$\alpha_{\text{anh.}} + HO_2 \overset{1}{\rightleftarrows} \text{Hydraat} \overset{2}{\rightleftarrows} \beta_{\text{anh.}} + H_2O$$

waarbij het evenwicht 1 zich met groote snelheid instelt en 2 langzaam.

Nu is HUDSON bij deze opvatting gedwongen aan te nemen dat bij maltose juist het omgekeerde plaats vindt, en dat daar juist het evenwicht 2 zich zéér snel en 1 zich langzaam instelt.

HUDSON zegt hier omtrent: "Why the monohydrate should change instantly to the α-form for some sugars but to the β-form for others is entirely unknown and is a most interesting problem."

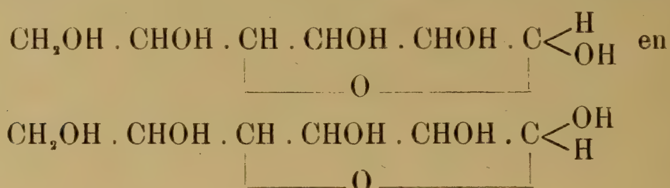
De opvatting van HUDSON was eenigermate gedwongen, daar hij moest aannemen, dat, voor twee volkomen analoge reacties, n.l. hydrataties van stereoisomeren, de eene zéér snel, de andere zéér langzaam verloopt. Bij onze voorstelling wordt aangenomen dat de reactie-snelheid van de genoemde, volkomen analoge omzettingen maar weinig verschilt, terwijl er groot verschil wordt aangenomen tusschen reactie-snelheden, waarvan de eene een hydratie en de andere een intramoleculaire omzetting is.

Mutarotatie zou dus in de suikerreeks berusten niet op een langzaam deshydratie-proces, zooals door HUDSON *wordt aangenomen, maar op de langzame innerlijk-evenwichts-instelling tusschen twee stereo-isomere vormen.*

Constitutie van de monohydraten in de suikerreeks.

TOLLENS was de eerste die aan de α- en β-modificaties van de suikerreeks een lactonstructuur toeschreef.

Voor glucose b.v. zou men de twee volgende configuraties hebben:



die dus enkel verschillen door de asymmetrie van het eindkoolstofatoom. Deze verbindingen bevatten dus geen aldehydegroep en hiermee strookt, dat ze fuchsinezwavelig zuur niet kleuren, geen bisulfietverbindingen vormen en geen neiging tot polymerisatie vertoonen.

SIMON en vooral ARMSTRONG hebben deze structuur ook waarschijnlijk weten te maken, de laatste door aan te toonen, dat de twee methylglucosiden α en β, die stellig geen aldehydegroep bevatten, door hydrolyse met enzymen in α en β glucose overgaan.

HUDSON [1]) voerde nu in 1909 feiten aan, die deze formule een bijzonder groote waarschijnlijkheid gaven.

Hij zegt namelijk dit: neemt men aan, dat de α- en β-modificaties van de aldosen de door TOLLENS voorgestelde structuur bezitten, dan kan men de moleculaire rotatie van de eene aangeven door de som $+A+B$ ($A=$ draaing van het asymmetrisch eindkoolstofatoom, $B=$ rotatie van de rest van het molecuul), en van de andere door $-A+B$ (rotatie van de groep B verminderd met die van het links draaiende eindkoolstofatoom).

Het verschil tusschen de moleculaire rotaties van de α- en β-modificaties is dus $2A$ en de som $2B$. Daaruit volgt nu, dat alle niet aan het eindkoolstofatoom gesubstitueerde aldosen een konstant verschil van 2A zullen moeten aanwijzen, terwijl dezelfde aldosen met verschillende groepen aan het eindkoolstofatoom alle dezelfde waarden van $2B$ zullen moeten opleveren.

HUDSON vond nu werkelijk deze voorspelling bevestigd, niet alleen

1) The signification of certain numerical relations in the sugar group. J. Amer. Chem. Soc. **31** 66.

bij de ongesubstitueerde suikers, maar ook bij de glucosiden, de acetaten de hydrazonen en de samengestelde suikers, zoodat dit werkelijk wel een grooten steun vormt voor de juistheid van de aangenomen structuur voor de α- en β-modificaties.

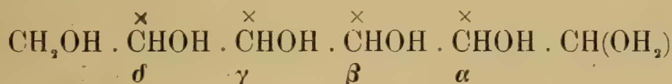
Hudson heeft echter een belangrijk punt voorbij gezien wat betreft de structuur van de suikermonohydraten.

Hierbij is hij niet consequent te werk gegaan, daar hij b.v. voor de suikers lactose, glucose, arabinose, en galactose als rotatie voor de α-modificatie aanneemt (een rotatie die direct niet is te bepalen daar de α-modificatie van die suikers bij contact met water in hydraat overgaat), diegene berekend uit de rotatie van het hydraat, waarvoor hij b.v. bij glucose de structuur aangeeft als volgt:



$$CH_2OH.\ CHOH.CHOH.CHOH.\ CHOH.\ CH(OH)_2.$$

Nu kan deze formule niet juist zijn, daar op deze wijze het asymmetrisch eindkoolstofatoom van de formule van Tollens verdwijnt, hetgeen beteekent, dat de rotatie van dit hydraat dan niet meer zal zijn $A+B$ maar enkel B', welke grootheid gelijk is aan de algebraische som van de rotaties van de met $\times$ aangegeven asymmetrische koolstofatomen:



$$CH_2OH\ .\ \underset{\delta}{\overset{\times}{C}}HOH\ .\ \underset{\gamma}{\overset{\times}{C}}HOH\ .\ \underset{\beta}{\overset{\times}{C}}HOH\ .\ \underset{\alpha}{\overset{\times}{C}}HOH\ .\ CH(OH_2)$$

en deze som is nu niet meer gelijk aan B, daar het asymmetrisch koolstofatoom γ nu ook is veranderd.

Op die manier zijn dan ook de waargenomen regelmatigheden bij de aldosen niet meer te verklaren. Men zou b.v. hebben voor glucose

α-hydraat:	B'	som
β-anhydride:	$-A+B$	$-A+B+B'$

Daarnaast heeft men b.v. voor de aethylglucosiden α en β (beide anhydrisch)

α-aethylglucoside:	$+A'+B$	som
β-aethylglucoside:	$-A'+B$	$2B$

Dus kan de som van de moleculaire rotaties van de α en β-glucose niet gelijk zijn aan die van de α en β-aethylglucoside, terwijl men vindt 23200 en 25230 dus een vrij goede overeenstemming. Hetzelfde voor galactose en aethylgalactoside, waarbij men vindt: 34700 en 36400.

Bij andere glucosiden b.v. methyl-d-glucoside, methyl-d-galactoside, en methyl-d-xyloside, waarvan bij de twee eerste de β-modificaties resp. $\frac{1}{2}$ H_2O en 1 H_2O bevatten, en bij de derde α en β-anhydrisch zijn, komt ook, niettegenstaande dit, de regel van Hudson goed uit;

al rekent men ook met de rotaties van deze stoffen alsof ze werkelijk anhydrisch waren.

Het is dus duidelijk, dat de optische superpositie hier doorgaat of deze stoffen water bevatten al of niet, en dat bij alle het asymmetrisch eindkoolstofatoom met den lactonring voorkomt.

Op deze wijze komen wij dus tot het resultaat, *dat bij de ongesubstitueerde aldosen b.v. glucose, galactose, melksuiker, enz. de aanwezigheid van H_2O in het geheel niets verandert aan de structuur van het asymmetrisch eindkoolstofatoom.*

Evenmin als bij methylglucoside zal dus in glucose zelf, het water aan het eindkoolstofatoom gebonden zijn. Men kan zich nu afvragen hoe het dan komt, dat HUDSON, niettegenstaande deze inconsequentie, toch tot bevredigende uitkomsten is gekomen. De beantwoording van deze vraag is zeer eenvoudig. HUDSON heeft n.l. bij zijn berekeningen voor de rotatie van het anhydride de rotatie van het hydraat genomen, hetgeen alleen mag, wanneer het water op zoodanige wijze gebonden is dat het de rotatie van het eindkoolstofatoom niet kan beinvloeden.

Is b.v. melksuikerhydraat een moleculaire verbinding van $C_{12}H_{22}O_{11}$ met 1 molec. water en geheel te vergelijken met $CuSO_4 . H_2O$, dan is het duidelijk dat het aan het suikermolecuul gebonden water de rotatie hiervan niet of slechts weinig verandert. Kennen we dus de rotatie van α-melksuikerhydraat, dan is deze rotatie dezelfde als die van melksuikeranhydride, daar in het suikermolecuul niets aan de groepeering van de actieve koolstofatomen is veranderd, en zoo is het te begrijpen dat, hoewel HUDSON zijn berekeningen heeft uitgevoerd met de rotaties van hydraten, deze toch tot goede resultaten hebben gevoerd; maar daarmee is dan ook op zéér overtuigende wijze bewezen dat de hydraten niet de groep $-C\begin{smallmatrix}=(OH)_2\\ -H\end{smallmatrix}$ bevatten.

SAMENVATTING.

De resultaten van dit onderzoek kunnen als volgt worden samengevat:

1. De eindoplosbaarheidslijn werd bepaald tusschen 89° en 200°, uitgaande zoowel van β-anhydride als van α-anhydride en deze, in verband met de bepalingen van HUDSON, toonde aan het bestaan van een knik bij 93°,5.

2. Uit het feit dat α-anhydride zich boven 93°,5 steeds omzet in β-anhydride en ook uit de voor het eerst bepaalde smeltpunten van

α-anhydryde (222°,8) en van β-anhydride (252°,2) volgt met zekerheid, dat boven 93°,5 de α-modificatie metastabiel is.

3. Door deshydratatie-proeven van het vaste hydraat bij verschillende temperaturen kon worden uitgemaakt dat dit hydraat een hydraat van de α-modificatie is.

4. Door het experiment werd aangetoond dat 93°,5 in het stelsel watermelksuiker geen gewoon transformatiepunt is, maar een punt dat we voorstellen te noemen een *overgangs-deshydratatie punt,* daar bij deze temperatuur het hydraat van de α-modificatie, onder den druk van 1 atm., *deshydrateert en tevens overgaat in de β-modificatie.*

5. De waargenomen verschijnselen hebben er op gewezen, dat men bij melksuiker twee molecuulsoorten α en β moet aannemen, waardoor het stelsel water-melksuiker pseudoternair moet worden opgevat. Van dit stelsel zijn onder den druk van 1 atm., bij verschillende temperaturen de isothermen bepaald. Door tevens aan te geven de lijn die voorstelt de ligging van het evenwicht tusschen α en β melksuiker bij verschillende totaalconcentraties kon de ligging van de binaire evenwichtsfiguur bij verschillende temperaturen in het pseudoternaire stelsel worden aangewezen, waardoor alle waargenomen verschijnselen op eenvoudige wijze konden worden verklaard.

6. Daarop werd de pseudoternaire T, x-figuur van het stelsel $H_2O + \alpha$-melksuiker $+ \beta$-melksuiker met het daarin gelegen evenwichtsvlak geconstrueerd.

7. Er werd voor de mutarotatie een nieuwe theorie opgesteld en ten slotte werd nog bewezen, dat de monohydraten in de suikerreeks *niet* de groep $-C\begin{smallmatrix}=(OH)_2 \\ -H\end{smallmatrix}$ bevatten.

Amsterdam, 29 Juni 1917.

Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit.

Scheikunde. — De Heer van ROMBURGH biedt, namens den correspondent der Afdeeling, den Heer A. W. K. DE JONG, eene mededeeling aan: „*De structuur der truxillzuren*." [1])

Er zijn tot nu toe de volgende truxillzuren bekend: α, β, γ, δ, ε, truxillzuur en β cocazuur, die tot 2 reeksen behooren, daar de leden van de eene reeks niet, zonder voorafgaande depolymerisatie tot kaneelzuur, in die van de andere konden worden veranderd.

Tot de reeks van het α truxillzuur behoort het γ zuur, dat zich door verhitten van het eerste met azijnzuuranhydride [2]) vormt en het β cocazuur, dat uit α truxillzuur door smelten met KOH ontstaat.[3])

De tweede reeks wordt afgeleid van β truxillzuur, dat door smelten met KOH overgaat in δ truxillzuur.[4]) Het laatste zuur geeft bij verhitten met azijnzuuranhydride ε truxillzuur, dat hetzelfde smeltpunt bezit als γ truxillzuur; een mengsel van beide zuren smelt echter ongeveer 20° lager, waaruit het verschil van deze zuren reeds kan blijken. Ook in de oplosbaarheid van hun zouten komen groote verschillen voor.

Door de vorming van α truxillzuur uit α normaal kaneelzuur [5]) en van β truxillzuur uit β normaal kaneelzuur [6]) weet men, dat aan deze truxillzuren een van de 4 volgende structuurformules, overeenkomende met de 4 verschillende wijzen, waarop 2 moleculen kaneelzuur zich onder vorming van een tetramethyleenring kunnen verbinden, toekomt.

Deze 4 structuurformules behooren tot 2 reeksen n.l. de twee eerste tot de eene en de twee laatste tot de andere reeks. De leden van deze reeksen zijn niet zonder voorafgaande depolymerisatie tot kaneelzuur in elkander over te voeren.

Door de onderzoekingen van LIEBERMANN weten we, dat β truxillzuur bij oxydatie met kaliumpermanganaat benzil [7]) geeft, waaruit blijkt, dat bij dit zuur de C_6H_5-groepen zich aan 2 naast elkaar

---

1) Ber. **22**, 2255; Ber. **23**, 2516; Ber. **26**, 834; Ber. **27**, 1410.

2) LIEBERMANN, Ber. **22**, 2240.

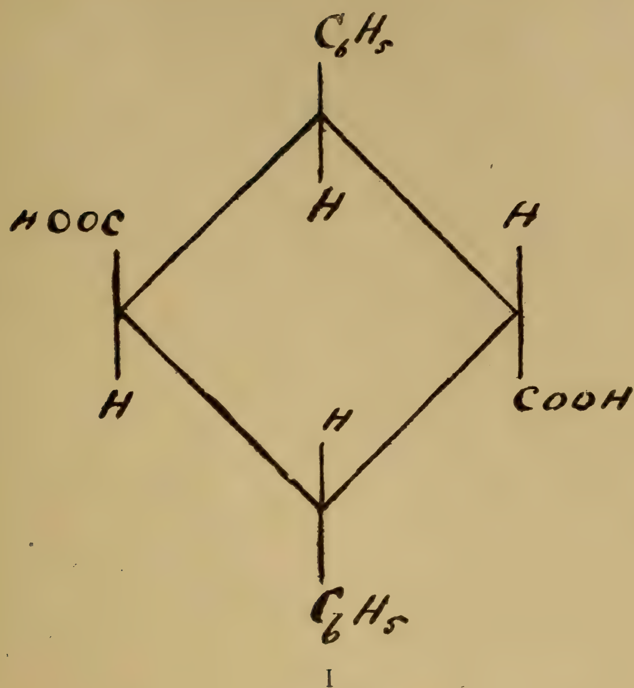
3) HESSE, Ann. **271**, 202.

4) LIEBERMANN, Ber. **22**, 2240.

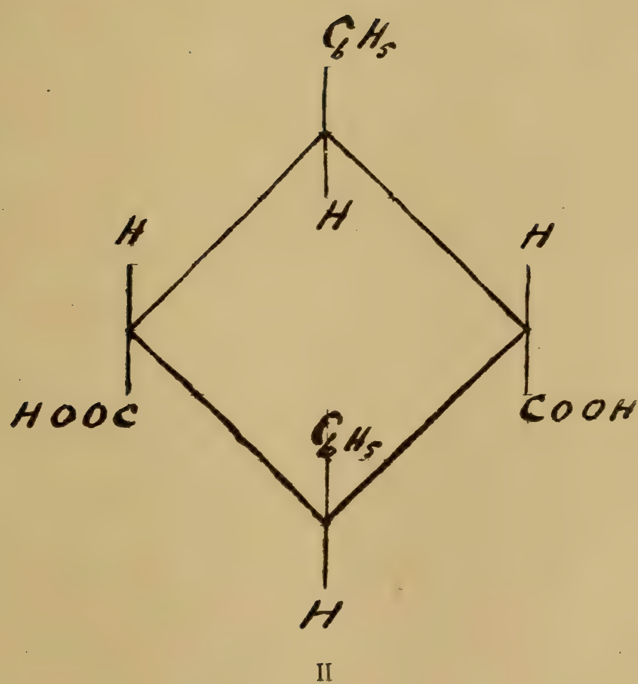
5) RÜBER, Ber. **35**, 2908.

6) Deze verhandelingen 1915 bldz. 264.

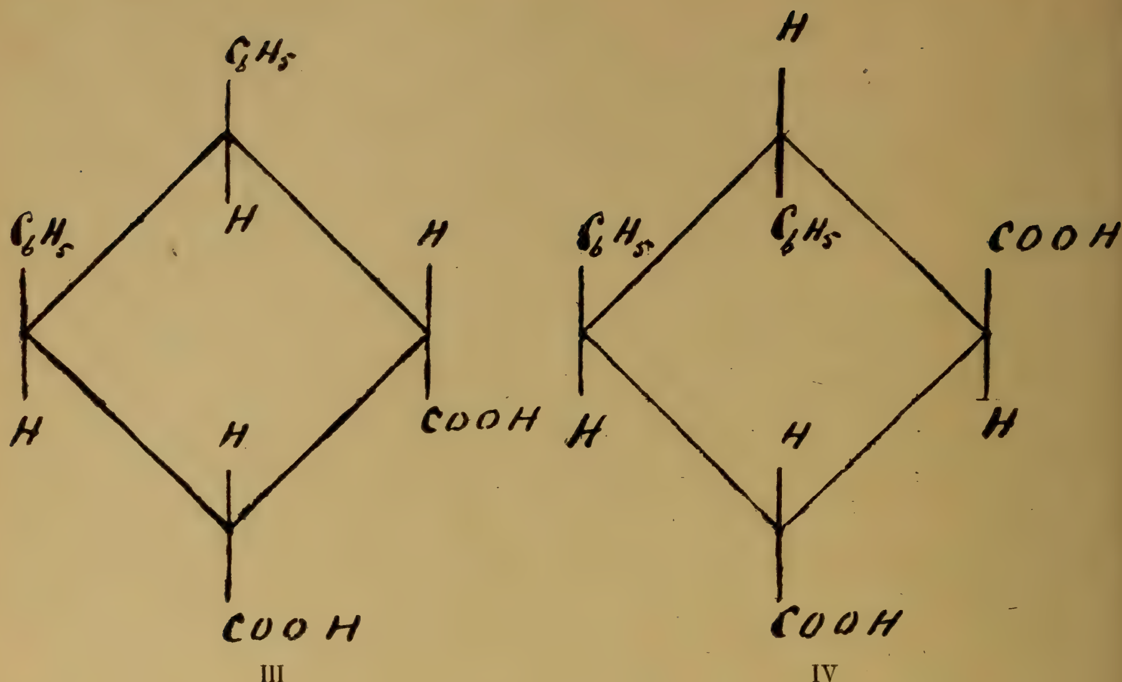
7) Ber **22**, 2253.



I



II



III IV

liggende C-atomen moeten bevinden, zoodat in verband met het ontstaan uit normaal kaneelzuur aan dit zuur een der formules III of IV moet worden toegewezen.

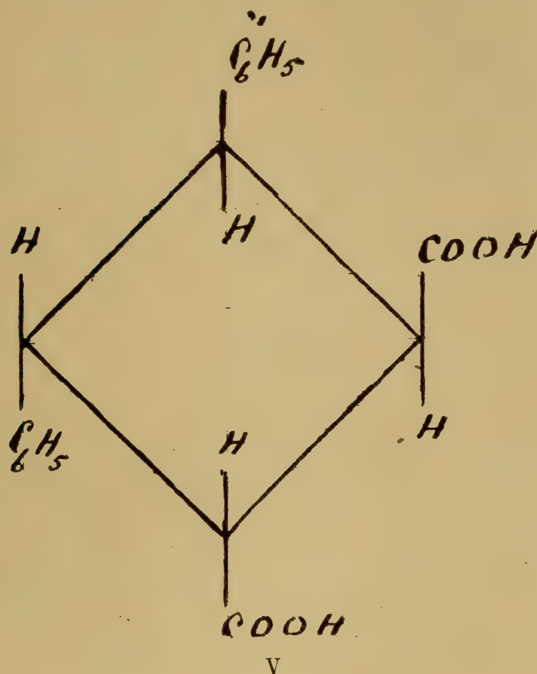
Het β truxillzuur vormt een inwendig anhydride [1]) en wordt door verhitten met azijnzuuranhydride niet in een ander truxillzuur veranderd [2]). Hieruit blijkt, dat de COOH-groepen aan dezelfde zijde van den vierring gelegen zijn en moet men dus aan het zuur de formule III geven.

Uit β truxillzuur ontstaat door smelten met KOH δ truxillzuur [3]); dit zuur kan niet uit het eerste ontstaan zijn door verplaatsing van één COOH of één C_6H_5 van de eene zijde van den ring naar de andere zijde, omdat dan in het eerste geval δ truxillzuur met azijnzuuranhydride β truxillzuur zou moeten geven en in het andere geval δ truxillzuur bij verhitten met azijnzuuranhydride niet zou veranderd worden, hetgeen geen van beide met de feiten in overeenstemming is. Men moet dus aannemen, dat 2 groepen tegelijk van plaats verwisselen en wel een C_6H_5- en een COOH-groep, daar, zooals gemakkelijk is in te zien, anders de vorming van ε truxillzuur uit δ truxillzuur door verhitten met azijnzuuranhydride niet te verklaren is.

---

1) Ber. **22**, 834.
2) Id. 2240.
3) l. c.

Deze plaatsverwisselingen van een C_6H_5- en een COOH-groep van de eene zijde van den ring naar de andere zijde kunnen geschieden bij de groepen van 2 naast elkaar gelegen en ook van 2 tegenover elkaar geplaatste C-atomen van den vierring. In het eene geval verkrijgt men formule IV, terwijl in het andere geval de volgende formule ontstaat.



V

Deze formule is uit 2 moleculen allokaneelzuur opgebouwd.

Het δ truxillzuur nu ontstaat uit normaal kaneelzuur n.l. bij het belichten van het stabiele loodzout van dit zuur. [1])

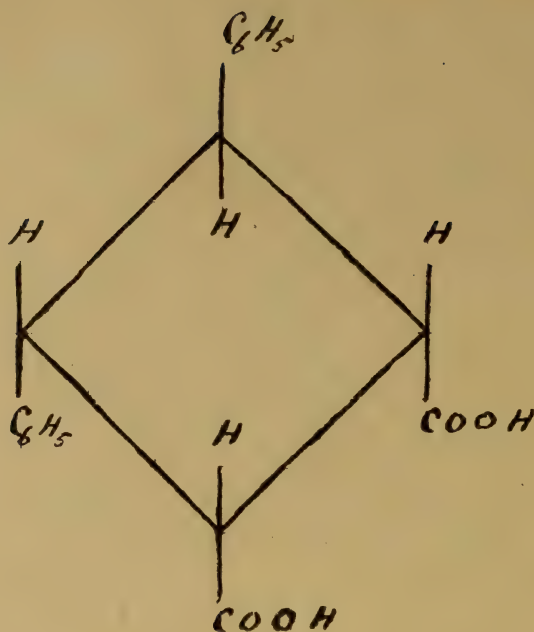
0,466 gr. kaneelzuur als loodzout gaven na 27 uur belichten 0,076 gr. β truxillzuur en 0,095 gr. δ truxillzuur.

Aan het δ truxillzuur moet dus de formule IV toegekend worden, terwijl het ε truxillzuur de volgende formule bezit. (Zie form. VI volgende pag.).

Door verhitten met zoutzuur bij 180° en ook door smelten met KOH gaat het over in δ truxillzuur. Deze twee zuren verhouden zich ten opzichte van elkaar als fumaarzuur en maleinezuur, ε is het cis-zuur, δ het trans-zuur.

Het is duidelijk, dat een van de 2 structuurformules I of II aan α truxillzuur toekomt.

[1]) Binnenkort zal over de werking van het zonlicht op de kaneelzure zouten een uitvoerige mededeeling verschijnen.

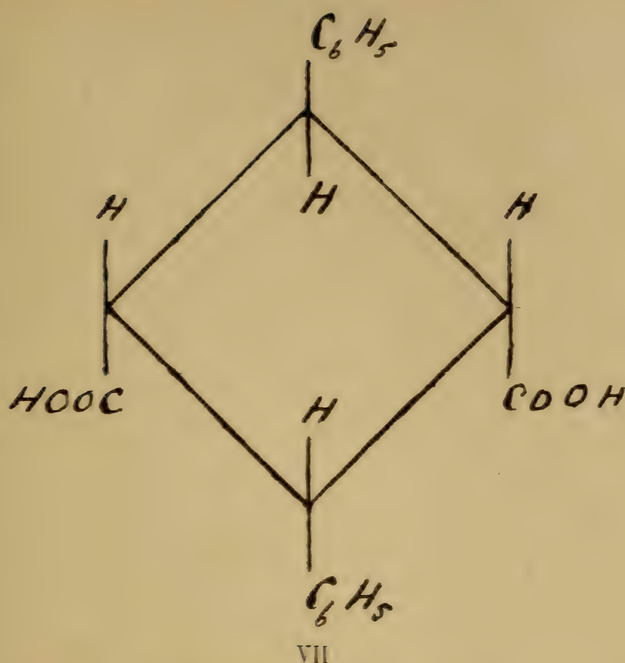


VI

Nu geeft dit zuur geen inwendig anhydride [1]) en wordt het door verhitten met azijnzuuranhydride omgezet in γ truxillzuur, [2]) welk zuur door verhitten met zoutzuur weer in α truxillzuur overgaat. [3]) Deze twee zuren bezitten dus een overeenkomstige isomerie als de cis-, trans-zuren, waarbij het α truxillzuur den transvorm bezit. Bij het γ truxillzuur liggen de COOH-groepen aan één zijde van den ring, terwijl dit bij het α truxillzuur niet het geval is. Dit laatste zuur moet daarom formule I bezitten, terwijl het γ truxillzuur door verplaatsing van één COOH-groep uit α truxillzuur ontstaat, waardoor zijn structuurformule de volgende wordt. (Zie form. VII volgende pag.).

Het β cocazuur ontstaat uit α truxillzuur door verhitten met KOH. [4]) Door verhitten met azijnzuuranhydride wordt het niet in een ander truxillzuur veranderd. In dit zuur moeten dus de COOH-groepen evenals in γ truxillzuur aan één zijde van den ring gelegen zijn. Het kan echter niet door een verplaatsing van een COOH-groep alleen uit α truxillzuur ontstaan, daar het dan door verhitten met zoutzuur in α truxillzuur zou moeten omgezet worden, terwijl het door deze inwerking niet veranderd wordt. Er moeten dus 2 groepen

[1]) Ber. **26**, 834.
[2]) Ber. **22**, 124.
[3]) Ber. **22**, 2245.
[4]) l c.



VII

en wel een C_6H_5- en een COOH-groep van de eene zijde van den ring naar de andere verplaatst zijn bij de vorming van β cocazuur uit α truxillzuur. Dit kan op twee wijzen geschieden, waarbij in 't eene geval de formule II ontstaat en in het andere geval alle C_6H_5- en COOH-groepen aan één zijde van den ring komen te liggen.

Formule II is opgebouwd uit 2 moleculen normaal kaneelzuur, terwijl de andere formule uit 2 moleculen allokaneelzuur is gevormd. Het β cocazuur werd bij het belichten van het stabiele bariumzout van normaal kaneelzuur naast β truxillzuur gevonden.

0,593 gr. kaneelzuur als bariumzout gaven na 27 uur belichten 0,168 gr. β truxillzuur en 0,092 gr. β cocazuur.

Hieruit blijkt dus, dat aan β cocazuur de formule II moet toegekend worden. Bovendien is het zeer onwaarschijnlijk, dat een stof, waarbij de groote groepen alle aan één zijde van den ring zich bevinden bij het smelten met KOH zou ontstaan.

Naar aanleiding van de omzettingen van de 6 truxillzuren, kunnen de volgende regels gegeven worden:

1°. De truxillzuren, waarbij 3 groote atoomgroepen aan één zijde van den ring gelegen zijn, worden door verhitten met KOH of HCl in truxillzuren met 2 groote atoomgroepen aan één zijde overgevoerd.

2°. Bij het smelten met KOH ontstaan die vormen, waarbij de groote atoomgroepen afwisselend aan de eene en de andere zijde van den ring gelegen zijn.

3°. De truxillzuren, waarbij 2 groote atoomgroepen aan één zijde van den ring gelegen zijn, worden door verhitten met zoutzuur niet in een ander truxillzuur veranderd.

Bij de voorafgaande uiteenzetting is aangenomen, dat de truxillzuren een tetramethyleenring bezitten. Het bewijs hiervoor werd nog niet geleverd; hunne tot nu toe gevonden eigenschappen dekken zich echter zeer goed met deze voorstelling.

Binnenkort hoop ik de resultaten van een onderzoek in deze richting te kunnen mededeelen.

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt een mededeeling aan over: „*De verschuiving der radioactieve evenwichten onder den invloed van fluoresceïne.*"

In een vroegere zitting[1]) mocht ik de eer hebben uiteen te zetten hoe het diffusibele kalium der circulatievloeistof in de kunstmatige voedingsvloeistoffen, waarmee overlevende organen van koudbloedige dieren worden doorstroomd, vervangen kan worden door de ionen van andere radioactieve elementen. Dit behoort dan te geschieden in ongeveer aequiradioactieve hoeveelheden. Merkwaardig is het, dat de doseering bij zomerkikvorschen veel kleiner kan worden genomen dan bij winterkikvorschen, een feit des te belangrijker, omdat het tevens licht werpt op de moeilijkheden, die de onderzoekers in allerlei andere opzichten met dit proefdier, vooral bij quantitatieve studies, 's zomers plegen te ontmoeten. In de afgeloopen maanden is het ons, een reeks medewerkers en mij, mogelijk gebleken om althans voor de volgens KRONECKER doorstroomde hartkamer de verhoudingen te ontwarren. Hierbij werd eerst het calciumgehalte der kunstmatige circulatievloeistoffen verlaagd en toen dit niet baatte verhoogd. Doeltreffend bleek het met een gehalte van 250 mgr. $CaCl_2$ (zonder kristalwater) per Liter te werken. In Utrecht kan ter oplossing leidingwater gebruikt worden, maar elders zal het gewenscht zijn in glas gedistilleerd water te bezigen. De osmotische druk werd op peil gebracht door er per Liter 6.5 of 7 gram chloornatrium in op te nemen en de reactie zwak alcalisch gemaakt door 200 mgr. $NaHCO_3$ toe te voegen. Zulk een vloeistof wordt daags te voren gemaakt en kan — mits niet te langdurig — in flesschen van gewoon glas die iets alcal. afstaan, bewaard worden. Op kalium onderzocht mag zij niet meer dan 1 mgr. per Liter bevatten.

Om na te gaan of men met een normaal hart te doen heeft, wordt eerst een normale Ringersche vloeistof doorgeleid. In den winter moet deze liefst ± 100 mgr. KCl per Liter bevatten. Het blijkt nu, dat men tot 20 à 50 mgr. moet dalen gedurende den zomertijd, anders weigeren de harten te kloppen. Mocht men bij toeval de gewone Ringersche vloeistof van het laboratorium voor de voorproef genomen hebben, dan maken ze een paar slagen, staan daarna stil,

[1]) 30 Sept. 1916.

om eerst weer een weinig te kloppen, wanneer men maatregelen neemt het overtollige kalium weg te spoelen. Door veel calcium in de vloeistof te brengen, laat zich deze giftige werking van kalium verminderen.

Bij 250 mgr. $CaCl_2$ per Liter bedragen de zomerdoses:

voor kaliumchloride	20 à 50	mgr.	per Liter
,, rubidium chloride	30 à 70	,,	,, ,,
,, een uraanzout	0,6 à 5	,,	,, ,,
,, thoriumnitraat	2 à 10	,,	,, ,,

Stellen wij de typische winterdoses [1]) voor de vier zouten op 100, 150, 25 en 50 mgr. per Liter, dan is een geschikte zomerdosis, hieraan beantwoordend: 50, 70, 1 tot 5 en 2 tot 10. Alleen zijn de individueele verschillen 's zomers grooter en de harten gevoeliger voor de vergiftige werking van een te groote dosis en voor de ontbering van het radioactieve element bij een kleine dosis, zoodat de voor elk passende concentratie moeilijker te vinden is.

Ongeveere Metaaldosis.

	's Winters.	's Zomers.
K.	53	20
Rb.	105	34
U.	12	24
Th.	24	5

Radio-aequivalent.
Atoomgewicht.

	's Winters.	's Zomers.
K.	0.000045	0.000018
Rb.	0.000020	0.000007
U.	0.000040	0.000008
Th.	0.000030	0.000006

In het algemeen komt het mij voor, dat de Rana esculenta met een iets kleinere hoeveelheid radio-actief element genoegen neemt, dan de R. temporaria, maar omgekeerd ook eerder vergiftigd wordt.

1) Zittingsversl. Deel 520 p. 540.

Welke voorwaarden de quantiteit voor elk dier van een bepaalde soort beheerschen, kon door ons nog niet worden vastgesteld. Ik heb den indruk, dat de temperatuur, mits aangehouden, de bezonning in voorafgaande dagen en de voedingstoestand zekeren invloed doen gelden. Dr. S. DE BOER zal in een opzettelijk opstel in de „Archives Neerlandaises" de zomerdoseering nog nader behandelen.

Vroeger [1]) is er op gewezen, dat tusschen het kalium en het uranium een opmerkelijk antogonisme bestaat, in dien zin, dat zij hunne werkingen in bepaalde verhoudingen opheffen. Ik heb aangetoond, dat het gelijktijdig voorhanden calcium hierop invloed uitoefent. Het vermoeden lag voor de hand, dat hierdoor de zomerevenwichten geheel anders zouden liggen dan de winterevenwichten. Dit bleek het geval. Men moet tegenover eenzelfde kaliumhoeveelheid 's zomers een betrekkelijk veel kleinere uraniumhoeveelheid in de vloeistof brengen, om de werking èn van het kalium èn van het uranium te zien verdwijnen, zoodat de vloeistof in eigenschappen gaat overeenstemmen met de straks beschreven kaliumvrije circulatievloeistof, waartoe men ook tusschen de proeven teruggaat. De evenwichten, die wij opsporen, worden altijd van uit kaliumloozen toestand bereikt.

In de nu volgende figuur zijn de winter- en zomerevenwichten tusschen kalium en uranium aangegeven. De eerste werden bepaald door den Heer T. P. FEENSTRA, de tweede door Dr. S. DE BOER. Het algemeen beloop van de twee lijnen is hetzelfde en ook wanneer men tot nog hooger doses opklimt, wordt haar beloop steeds glooiender, haast evenwijdig aan de abscis. De toevoeging van een zeer groote hoeveelheid kaliumzout heeft een onevenredig geringer effect dan die van een veel kleiner hoeveelheid uraanzout. Tot dusverre stonden mij enkel uranylverbindingen ter beschikking, maar een onderscheid tusschen de verschillende zouten (nitraat, acetaat, sulfaat) is hierbij niet aan het licht gekomen.

Ook de zomerevenwichten tusschen kalium en thorium en die tusschen rubidium en uranium zijn door ons bepaald geworden. De lijn der tegen elkaar opgewogen concentraties heeft in algemeene trekken hetzelfde beloop als die van onderstaande figuur.

Al onze evenwichten hebben wij eenigen tijd, minstens 5 of 10 minuten, in stand gehouden en ons overtuigd, dat zich geen latente automatie openbaarde, wanneer wij het hart door één aanraking tot één contractie brachten.

Belangrijk was het verder na te gaan of de evenwichten door

[1]) Deze verslagen. Deel 25, p. 1096.

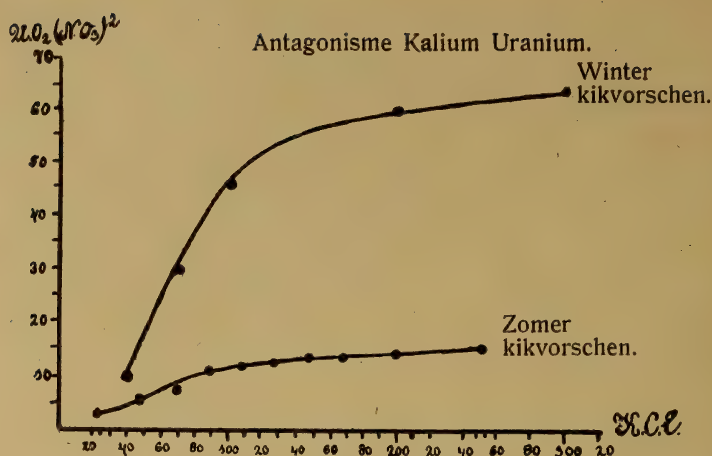


Fig. 7.

de toevoeging van fluoresceïne zouden verschuiven en of dit geschiedt in denzelden zin als de zomer- dit vergeleken met de wintereven-wichten doen. Het bleek het geval. Ik constateerde b.v. voor de evenwichten:

50 mgr. kaliumchloride + 5 mgr. uranylnitraat = 0 (per liter);
100 mgr. kaliumchloride + 15 mgr. uranylnitraat = 0 (per liter), [1])
dat extra toevoeging van 100 mgr. fluoresceïne aan het in evenwicht stilstaand hart de normale beweging terug gaf.

Voor het evenwicht:

50 mgr. kaliumchloride + 6 mgr. uranylnitraat = 0 (per liter),
stelde ik hetzelfde vast en bovendien, dat bestraling, of subsidiair extra toevoeging van 250 mgr. kaliumchloride, opnieuw stilstand bracht, zonder, zooals bij voortzetting der proef bleek, het hart ook zelfs in het geringst te schaden.

Dezelfde proef werd voor een kalium-thoriumevenwicht verricht:

25 mgr. kaliumchloride + 5 mgr. thoriumnitraat = 0 (per Liter).
Door toevoeging van 100 mgr. fluoresceïne werden de pulsaties terug-geroepen en thans door aanvulling met 50 mgr. kaliumchloride opnieuw stilstand verkregen.

Ten slotte volgde in al deze proeven natuurlijk doorstrooming met kaliumlooze vloeistof, waarna de normale Ringersche vloeistof het hart in volmaakt normalen toestand terugbracht.

Klaarblijkelijk sensibiliseert het fluoresceïne de werking der radioactieve elementen en wel, juist zooals de zomer dit doet, de werking der zware metalen meer dan die der lichte. Daarom moet men licht metaal extra toevoegen om het evenwicht weer terug te krijgen. In

[1]) Individueel zeer verschillende proefdieren.

plaats van kalium kan men ook mesothorium-bestraling kiezen. Men kan het ook zoo uitdrukken, dat èn de zomer èn het fluoresceïne de lijn der kalium-uraniumevenwichten (ook die der rubidium-uraniumevenwichten, benevens die der kalium-thoriumevenwichten) omlaag drukken. Het calcium daarentegen brengt ze omhoog. Hetgeen noodig is om het evenwicht te herstellen leest men zonder meer van de curve af.

Het blijft intusschen duidelijk, dat noch de zomerverschuiving, noch de fluoresceïneverschuiving haar grond kan vinden in de radioactieve elementen, want die zijn 's zomers en 's winters dezelfde. Het zullen dus de spiercellen moeten zijn, die op verschillende wijze reageeren. Maar alvorens de min of meer mystieke eigenschap der automatie, waarvoor de oorzaken onbekend zijn, verantwoordelijk te maken, zal het wenschelijk zijn, vooraf de voorwaarden te bestudeeren, die de adsorptie der zware en lichte metalen beheerschen. Veel [1]) in de waargenomen verschijnselen zal misschien uit adsorptieverdringingen aan emulsoiden te verklaren zijn, niet echter het antagonisme, dat zich doet gelden, nadat de adsorptie de ionen in de nabijheid der irritabele substantie heeft gebracht.

---

[1]) Zoo o.a. stilstand binnen 1 min., wanneer plotseling een passende uraanvloeistof door een op zichzelf eveneens passende kaliumvloeistof wordt vervangen; het haast horizontale van de evenwichtslijn in hoogere doseeringen; het calcium-effect.

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt een mededeeling aan van de Heeren W. STORM VAN LEEUWEN en C. DE LIND VAN WIJNGAARDEN: *„Over den invloed van lobeline*[1]*) op de bloedsdrukverhooging door nicotine"*.

(Mede aangeboden door den Heer PEKELHARING).

In den loop van een onderzoek over de sterkte van verschillende lobeliapreparaten, dat één onzer verrichtte, en waarvan de resultaten uitvoeriger in het Nederlandsch tijdschrift voor geneeskunde zullen worden medegedeeld, vonden wij, dat de bloedsdrukverhooging, die nicotine bij de kat teweeg brengt, zeer sterk beinvloed werd door een voorafgaande lobeline-injectie. Daar wij vermoedden, dat hierbij het verschijnsel aanwezig was, dat door BÜRGI „potentieering" genoemd wordt, en waaronder dus verstaan wordt, dat de werking van een mengsel van 2 vergiften sterker is dan overeenkomt met de algebraische som van de werkingen der samenstellende deelen, werd besloten dit verschijnsel nauwkeurig te onderzoeken. De feiten die hierbij aan het licht kwamen, zijn in hoofdzaak de volgende: Werd bij een kat, die — om centrale invloeden uit te schakelen — van te voren volgens de methode van SHERRINGTON gedecapiteerd was, een kleine hoeveelheid nicotine in een ader ingespoten, bijv. 0.1 mgr., dan trad hierna in den regel een daling van den bloedsdruk op, die gevolgd werd door een bloedsdrukstijging. Het eerste verschijnsel berust waarschijnlijk op een negatieven invloed van de nicotine op het hart, het tweede op een prikkeling van sympathische ganglien, waardoor een vernauwing der bloedvaten optreedt. Het verloop van een dergelijke nicotine-curve is onregelmatig. Wanneer echter van te voren 1 à 2 mgr. atropine ingespoten wordt, verdwijnt het dal van de nicotine-curve geheel of gedeeltelijk en blijft alleen de stijging over. Volgens de gangbare opvatting, verklaart men de eerste daling in de nicotine-curve door een prikkeling van den vagus door nicotine, die dan door atropine opgeheven wordt. Waarom echter in sommige gevallen de atropine de primaire daling niet voorkomt, blijft onverklaard.

[1]) Toen de voorraad lobeline, waarover het instituut beschikte, opgebruikt, en andere hier te lande niet te krijgen was, was Prof. SCHOORL zoo bereidwillig in zijn laboratorim een nieuwen voorraad voor ons te doen bereiden, waarvoor wij hem zeer dankbaar zijn.

Worden bij een gedecapiteerde kat na atropine-injectie een reeks inspuitingen, telkens van dezelfde hoeveelheid nicotine, verricht, dan zijn de daarop volgende bloedsdrukstijgingen onderling gelijk, zooals door een onzer [1]) is aangetoond. De hoeveelheid nicotine, die telkens ingespoten wordt, moet gering zijn, 0,1 à 0,2 mgr.; geeft men grootere hoeveelheden dan treedt vrij spoedig een verlamming der sympathische ganglien op en wordt geen bloedsdrukstijging meer verkregen. Hetzelfde gebeurt als meer dan 8 à 10 kleine injecties verricht worden. Wanneer nu na de 2e of 3e nicotine-inspuiting eenzelfde hoeveelheid lobeline wordt ingespoten, dan treedt een bloedsdrukstijging op, die even hoog is, als de stijging na de nicotine, zooals uit tabel I blijkt.

TABEL I.

Vergelijking van de werking van 0,1 mgr. nicotine met die van 0,1 mgr. lobeline, beide na inspuiting van atropine.

Proef n⁰.	stijging van den bloedsdruk na 0.1 nicotine	stijging van den bloedsdruk na 0.1 lobeline
18	66 mM Hg.	54 mM Hg
30	46	56
44	13	19
57	30	31
	gemiddeld **38,75**	gemiddeld **37,5**

Deze overeenkomst in werking tusschen nicotine en lobeline behoeft niet te bevreemden, daar DRESER [2]) en EDMUNDS [3]) al aangetoond hadden, dat lobeline en nicotine op vele organen een gelijke werking hebben. Dat deze stoffen ook quantitatief precies dezelfde werking zouden hebben, kon niet worden vermoed, vooral ook omdat de structuur-formule van lobeline niet bekend is. Als empirische formule werd opgegeven C_{46} H_{24} ON (?).

Spuit men evenwel eerst nicotine in, daarna lobeline en tenslotte weer eenzelfde hoeveelheid nicotine, dan is de bloedsdrukstijging na deze laatste hoeveelheid nicotine veel hooger dan die welke door de eerste hoeveelheid werd veroorzaakt (vergelijk tabel 2).

---

1) W. STORM VAN LEEUWEN, Geneeskundige bladen 19e reeks N⁰. 5.

2) DRESER. Arch. für exp. Path. u. Pharm. Bd, 26, pag. 237, 1890.

3) CH. EDMUNDS. Americ. Journ. of physiol. vol. XI, pag. 79, 1904.

CH. EDMUNDS. Journ. of pharmacol. and exp. therap. Vol. I, pag. 27, 1909.

TABEL II.

Kat; gedecapiteerd; daarna atropine-inspuiting.
Bloedsdrukstijging van 0.1 mgr. nicotine vóór en ná lobeline-inspuiting.

a. injectie van 0.05 mgr. lobeline

Proef n°.	bloedsdrukstijging door 0.1 mgr. nicotine	Bloedsdrukst. door 0.05 mgr. lobeline	Bloedsdrukst. door 0.1 mgr. nicotine
35	45 mM Hg	12 mM Hg	69 mM Hg
38	24 „	12 „	31 „
49	11 „	0 „	10 „
54	28 „	16 „	44 „

b. injectie van 0.1 mgr. lobeline

	Bloedsdrukst. door 0.1 mgr. nicotine	Bloedsdrukst. door 0.1 mgr. lobeline	Bloedsdrukst. door 0.1 mgr. nicotine
18	66 mM Hg	54 mM Hg	76 mM Hg
30	46 „	56 „	59 „
44	13 „	19 „	31 „
57	30 „	31 „	70 „

c. injectie van 0.5 mgr. lobeline

	Bloedsdrukst. door 0.1 mgr. nicotine	Bloedsdrukst. door 0.5 mgr. lobeline	Bloedsdrukst. door 0.1 mgr. nicotine
46	5 mM Hg	30 mM Hg	18 mM Hg
47	24 „	90 „	90 „
48	23.5 „	28 „	42 „
53	56 „	76 „	88 „

d. injectie van 1.— mgr. lobeline

	Bloedsdrukst. door 0.1 mgr. nicotine	Bloedsdrukst. door 1.— mgr. lobeline	Bloedsdrukst. door 0.1 mgr. nicotine
50	20 mM Hg	122 mM Hg	79 mM Hg
51	6 „	82 „	108 „
52	22.5 „	—	163 „

Bovendien bleek dat 0,06 mgr, nicotine + 0,04 mgr. lobeline een sterker bloedsdrukstijgende werking had dan 0,1 mgr. nicotine of lobeline alleen, dit is dus een echte potentieering in den zin van Bürgi. Als voorbeeld geven wij fig. I.

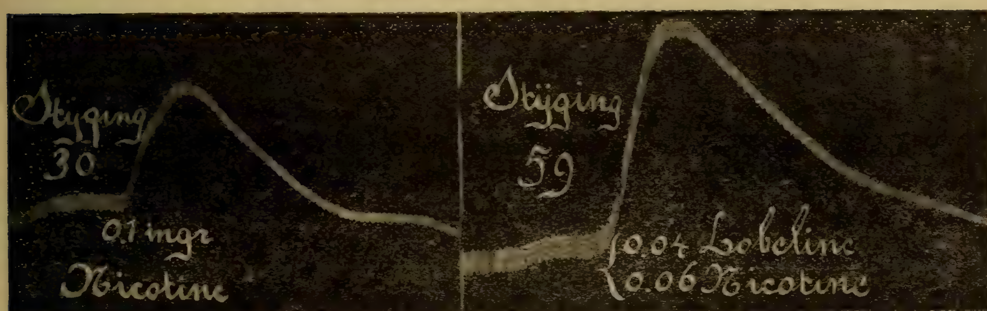


Fig. 1.

Bloedsdruk, gedecapiteerde kat na atropine-injectie. *a*. 0,1 mgr. nicotine geeft een bloedsdrukstijging van 30 mM. Hg.; *b*. 0,04 mgr. lobeline + 0,06 mgr. nicotine geeft een stijging van 59 mM. Hg.

Wanneer men wil trachten het verschijnsel te verklaren, is het meest voor de hand liggend vermoeden, dat na de lobeline-injectie nog een deel van deze stof in het lichaam van de kat is gebleven en dat deze rest die op zichzelf niet meer in staat is, een invloed op den bloedsdruk uit te oefenen, zijn werking voegt bij die van de daarna ingespoten nicotine, zoodat een „additie" en geen „potentieering" optreedt. Zoo eenvoudig is echter de zaak niet, want was deze veronderstelling juist, dan zou men moeten verwachten dat, wanneer na lobeline een tweede *lobeline*-inspuiting gedaan werd, de bloedsdruksstijging na deze laatste injectie eveneens hooger zou zijn dan de vorige. Dit is niet het geval. Integendeel, meestal hebben opeenvolgende lobeline-injecties een voortdurend geringer wordende werking op den bloedsdruk. Bovendien pleit tegen de genoemde veronderstelling, dat bij een gelijktijdige injectie van de lobeline en nicotine de potentieering evenzeer optreedt, zooals boven al medegedeeld is. Ten slotte hebben wij nagegaan, of ook andere stoffen, die bloedsdrukstijging geven, door lobeline gepotentieerd worden, dit bleek niet het geval, adrenaline bijv. geeft voor en na lobeline een volkomen gelijk effect.

Eindelijk werd nog onderzocht of omgekeerd de nicotine de lobeline potentieeren kon, waarbij eveneens een negatief resultaat werd verkregen. De bloedsdrukstijgende werking van lobeline is na nicotine niet grooter, eerder zelfs kleiner dan te voren.

Voor zoover wij kunnen nagaan, is dus de potentieerende werking van lobeline voor nicotine specifiek. Deze potentieering komt overeen met de versterkende werking, die thyreoidine op de bloedsdrukstijgende werking van adrenaline uitoefent.

Belangwekkend was het, te weten of grootere doses lobeline ook een sterkeren potentieerenden invloed zouden uitoefenen dan kleinere doses. Om dit na te gaan, werd bij een aantal gedecapiteerde katten na een atropine-inspuiting eenige malen 0,1 mgr. nicotine ingespoten, daarna wisselende hoeveelheden lobeline en vervolgens weer 0,1 mgr. nicotine. De uitkomsten van deze proeven zijn in tabel II samengebracht. In deze tabel is steeds opgegeven, hoe groot de stijging van den bloedsdruk, uitgedrukt in millimeters kwik, na de verschillende injecties was. In tabel III is voor verschillende doses

TABEL III.
Gemiddelde waarden der bloedsdrukstijging door 0.1 mgr. nicotine veroorzaakt vóór en na lobeline.

a dosis lobeline	b gemiddelde bloedsdrukstijging van 0.1 mgr. nicotine voor lobeline	c gemiddelde bloedsdrukstijging van 0.1 mgr. nicotine na lobeline	d verschil
0.05 mMHg	25 mM Hg	38 mM Hg	13 mM Hg
0.1 „	25 „	59 „	34 „
0.5 „	25 „	59.5 „	34.5 „
1.— „	25 „	117 „	92 „

lobeline aangegeven, hoe groot het verschil is in de bloedsdrukstijging, die 0,1 mgr. nicotine voor en na de lobeline injectie geeft. Ten slotte geeft de curve van fig. 2 een grafische voorstelling van de verhouding tusschen de hoeveelheid lobeline en de verandering in de nicotine werking, die door die hoeveelheden worden teweeggebracht. Deze curve geeft dus het verband tusschen getallen uit de kolommen *a* en *d* uit tabel III.

Uit de tabel en vooral ook uit de curve blijkt duidelijk, dat de invloed van de hoeveelheid lobeline zeer sterk is. Aan den vorm van de curve uit fig. 2 kunnen o.i. nog geen beschouwingen worden vastgeknoopt, omdat hiervoor de gemiddelde waarden uit een grooter aantal proeven zouden moeten worden afgeleid.

Sedert Bürgi in 1909 de uitkomsten van zijn bekende onderzoekingen mededeelde, zijn door hem e.a. bij een groot aantal combinaties van geneesmiddelen potentieeringen gevonden. Zooals door

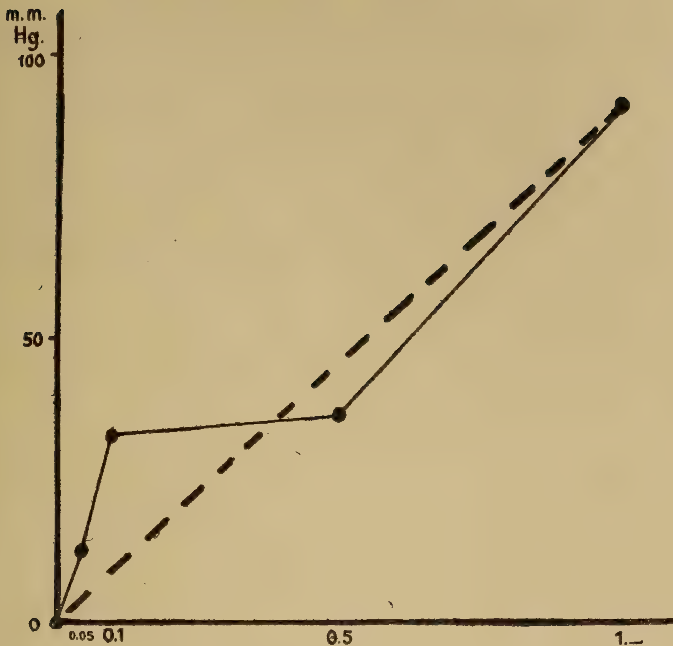


Fig. 2.

Verband tusschen hoeveelheid lobeline en den invloed, die door lobeline op de bloedsdrukstijging na 0,1 mgr. nicotine word uitgeoefend;

abcis; hoeveelheid lobeline in milligrammen.

ordinaat: verschil in nicotine-werking voor en na de lobeline-injectie, uitgedrukt in mM. kwik.

een onzer ter anderer plaatse is uiteen gezet, is slechts in zeer enkele gevallen het bestaan eener dergelijke potentieering bewezen. Waar het optreden van potentieering zeker tot een van de merkwaardigste verschijnselen behoort, die de moderne pharmacologie kent, scheen het ons nuttig dit nieuwe duidelijke geval van echte potentieering mede te deelen. Hoe dit verschijnsel in dit en andere gevallen is te verklaren, zal nader onderzoek moeten uitmaken. Wel is het intusschen opmerkelijk, dat thans een potentieering is gevonden bij een mengsel van twee stoffen, die zeker wat pharmacologische werking betreft, zeer nauw aan elkaar verwant zijn en die dus volgens den oorspronkelijk door Bürgi opgestelden regel, het verschijnsel *niet* moesten vertoonen.

Ten slotte wijzen wij erop dat de tinctura lobelia weliswaar hier te lande weinig, doch in andere landen vrij veel gebruikt wordt, zoodat deze potentieerende invloed op nicotine (en misschien ook op andere door ons nog niet onderzochte geneesmiddelen) ook van practisch belang kan blijken te zijn.

Wiskunde — De Heer CARDINAAL biedt eene mededeeling aan van den Heer J. A. SCHOUTEN: *„Over de direkte analyses der lineaire grootheden bij de rotationeele groep in drie en vier grondvariabelen.”*

(Mede aangeboden door den Heer L. E. J. BROUWER).

Grootheden en direkte analyses.

Onder een bij een bepaalde transformatiegroep bestaande (geometrische of algebraïsche) *grootheid* verstaan we met F. KLEIN ieder complex van getallen (*kentallen* der grootheid), dat bij die groep in *zichzelf* [1]) getransformeerd wordt Grootheden hebben alleen beteekenis en bestaan alleen bij bepaalde transformatiegroepen, en kunnen bij andere groepen, waarbij de kentallen zich niet in zichzelf transformeeren, als zoodanig worden „vernietigd”. Zij zijn volkomen bepaald door hunne *orienteeringswijze,* dat is de transformatiewijze hunner kentallen. De variabelen der groep heeten *grondvariabelen* en zijn de kentallen van een *grondelement.* Is de groep de lineaire homogene in n variabelen, dan zijn de eenvoudigste grootheden die, waarvan de kentallen zich transformeeren als de determinanten uit een matrix van p onafhankelijke grondelementen, $p = 1, \ldots, n$. Bij homogene duiding der grondvariabelen korrespondeeren zij met de R_{n-p}-complexen in R_{n-1} voorzien van een getalfaktor. Alle grootheden, die zich bij de *rotationeele* groep op deze wijze transformeeren noemen wij *lineaire grootheden.*

Onder een *directe analyse* wordt een stelsel van een optelling en eenige vermenigvuldigingen verstaan, waardoor alle bij een bepaalde groep invariante betrekkingen tusschen grootheden van een bepaalde soort kunnen worden aangegeven. Iedere grootheid is in de analyse een hooger complex getal. Dergelijke analyses kwamen tot voor kort tot stand doordat enkele in de meetkunde of de mechanica bijzonder op den voorgrond tredende kennelijk distributieve verbindingen als vermenigvuldigingen werden gekozen en zoo goed mogelijk tot een stelsel werden vereenigd. Bij het groote aantal bestaande verbindingen van deze soort moest daarbij noodzakelijk willekeur ontstaan,

---

[1]) Zie bijv. F. KLEIN, Elementarmathematik vom höheren Standpunkte aus. Leipzig (09) II bldz. 59.

die leidde tot de opstelling van vele stelsels, wier volgelingen sinds meer dan twintig jaren in een heftigen pennestrijd gewikkeld zijn.

Toepassing van het KLEIN'*sche klassificeeringsprincipe.*

Schrijver dezes heeft in 1914 [1]) opgemerkt, dat uit toepassing van het KLEIN'sche klassificeeringsprincipe op de bij bepaalde grootheden behoorende analyses, volgt, dat iedere analyse afhangt van de ten grondslag gelegde transformatiegroep, en dat bij een gegeven groep en gegeven grootheden een volkomen eenduidig bepaald stelsel behoort, dat eenvoudig kan worden uitgerekend. Practisch werd dit gedaan voor $n = 3$, de rotationeele groep en grootheden tot en met de tweede orde.

Van een uitgebreider onderzoek, dat vier verschillende ondergroepen der lineaire homogene groep beschouwt, en uitgevoerd is voor willekeurige waarden van n en voor grootheden van willekeurigen graad zullen hier kort enkele resultaten worden medegedeeld betrekking hebbende op lineaire grootheden, in het bijzonder voor $n = 3$ en $n = 4$, onder ten grondslaglegging der

rotationeele groep ($a_1^2 + \ldots + a_n^2$ invariant, det. $= +1$) [2]),

en met gebruikmaking van de:

orthogonale groep	($a_1^2 + \ldots + a_n^2$ invariant, det. $= \pm 1$)
speciaal-affine groep	(lin. hom. met det. $+ 1$)
aequivoluminaire groep	(lin. hom. met det. ± 1)
lineaire homogene groep	

ter verdere indeeling der bij de rotationeele groep bestaande grootheden.

Algemeene symmetrische en alterneerende vermenigvuldiging.

Voor alle ondergroepen der lineaire homogene groep en voor alle waarden van n bestaan drie vermenigvuldigingen van grondelementen, de algemeene, de symmetrische en de alterneerende. Het algemeene produkt van p grondelementen heeft n^p kentallen, die de produkten der kentallen der faktoren zijn. Hunne transformatiewijze is door deze definitie volkomen bepaald. Het produkt wordt geschreven:

$$\mathbf{a}_1 \circ \mathbf{a}_2 \circ \ldots \circ \mathbf{a}_p = \mathbf{a}_1 \overset{\circ}{\ldots} \mathbf{a}_p \qquad (1)$$

Onder isomeren van $\mathbf{a}_1 \overset{\circ}{\ldots} \mathbf{a}_p$ verstaan we alle algemeene pro-

[1]) Grundlagen der Vektor- und Affinoranalysis, Leipzig (14).

[2]) Over de resultaten betrekking hebbende op de GRASSMANN'sche Ausdehnungslehre, voor zoover die de speciaal-affine groep tot grondslag heeft, wordt hier dus nog niets medegedeeld.

dukten, die door permutatie der faktoren uit $\mathbf{a}_1 \overset{\circ}{\dots} \mathbf{a}_p$ ontstaan kunnen. Een even resp. oneven isomeer behoort bij een even resp. oneven permutatie. Het symmetrische produkt van $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_p$ is de som van alle isomeren gedeeld door hun aantal $p!$:

$$\mathbf{a}_1 \smile \mathbf{a}_2 \smile \dots \smile \mathbf{a}_p = \mathbf{a}_1 \overset{\smile}{\dots} \mathbf{a}_p = \frac{1}{p!} \Sigma\, \mathbf{a}_{i_1} \overset{\circ}{\dots} \mathbf{a}_{i_p} \quad . \quad . \quad (2)$$

Het alterneerende produkt is de som van alle even verminderd met de som van alle oneven isomeren gedeeld door $p!$ en kan als Cayley'sche determinant geschreven worden:

$$\mathbf{a}_1 \frown \mathbf{a}_2 \frown \dots \frown \mathbf{a}_p = \mathbf{a}_1 \overset{\frown}{\dots} \mathbf{a}_p = \frac{1}{p!} \begin{vmatrix} \mathbf{a}_1 & \dots & \mathbf{a}_p \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \mathbf{a}_1 & \dots & \mathbf{a}_p \end{vmatrix} \text{(te ontwikkelen volgens rijen)} \quad . \quad (3)$$

Het symmetrische produkt levert geen lineaire grootheden, het alterneerende wel. Voor $p > n$ is het laatste nul.

De associatieve stelsels R_n.

Bij indeeling tot en met de lin- hom. groep ontstaat voor lineaire grootheden het stelsel R_n^l, dat associatief is, en volkomen bepaald door de regels:

$$\mathbf{e}_i \dashv \mathbf{e}_j = -\mathbf{e}_j \dashv \mathbf{e}_i = \mathbf{e}_{ij} \qquad \mathbf{e}'_i \dashv \mathbf{e}'_j = -\mathbf{e}'_j \dashv \mathbf{e}'_i = \mathbf{e}'_{ij}$$

$$\mathbf{e}_i \dashv \mathbf{e}_i = \mathbf{k} \qquad \mathbf{e}'_i \dashv \mathbf{e}'_i = \mathbf{k}'$$

$$\mathbf{e}_i \overset{\dashv}{\mathbf{e}_j \dots} \mathbf{e}_l = \mathbf{e}_{ij \dots l} \qquad \mathbf{e}'_i \overset{\dashv}{\mathbf{e}'_j \dots} \mathbf{e}'_l = \mathbf{e}'_{ij \dots l}$$

$$\mathbf{e}_{12 \dots n} = \mathbf{I} \qquad \mathbf{e}'_{12 \dots n} = \mathbf{I}'$$

$$\mathbf{e}_1 = \varkappa^n\, \overset{\dashv}{\mathbf{e}'_2 \dots} \mathbf{e}'_n\, \mathbf{I} \qquad \mathbf{e}_1 \dashv \mathbf{e}'_1 = \mathbf{e}'_1 \dashv \mathbf{e}_1 = \varkappa \qquad \mathbf{e}'_1 = \varkappa^n\, \overset{\dashv}{\mathbf{e}_2 \dots} \mathbf{e}_n\, \mathbf{I}'$$

$$\mathbf{I}\,\mathbf{I}' \quad \mathbf{I} \dashv \mathbf{I}' = \mathbf{I}' \dashv \mathbf{I} = \varkappa^{n-1}$$

$$\varkappa = (-1)^{\frac{n(n-1)}{2}}$$

waarin $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_n$ grondeenheden zijn, d.w.z. eenheden van een grondelement, en $\mathbf{e}'_1, \dots, \mathbf{e}'_n$ eenheden behoorende bij kentallen, die zich contragredient t.o.v. de grondvariabelen transformeeren.

Bij indeeling tot en met de aeq. groep ontstaat het stelsel R_n^a, dat uit het vorige verkregen wordt door de identificeering

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}'$$

en volkomen bepaald is door de regels:

$$\left.\begin{aligned} &\mathbf{e}_i \dashv \mathbf{e}_j = -\mathbf{e}_j \dashv \mathbf{e}_i = \mathbf{e}_{ij} \quad i = = j \\ &\mathbf{e}_i \dashv \mathbf{e}_i = \mathbf{k} \\ &\mathbf{e}_i \overset{\dashv}{\mathbf{e}_j \dots} \mathbf{e}_l = \mathbf{e}_{ij \dots l} \\ &\mathbf{e}_{12 \dots n} = \mathbf{I} \end{aligned}\right\} i, j, \dots, l = 1, \dots, n. \qquad (4)$$

$$\mathbf{I}^2 = \mathbf{I} \dashv \mathbf{I} = \varkappa^{n-1}$$

Grootheden, wier eenheden, afgezien van een eventueelen faktor $\mathbf{I}$, geen twee gelijke grondeenheden als faktoren bevatten, bestaan in tegenstelling tot de andere ook bij de lin. hom. groep en heeten *projectieve* grootheden. Zij zijn van den p-den ondertrap wanneer het aantal faktoren der eenheden p is, $p = 1, \ldots, 2n$, en worden dan geschreven $_p\mathbf{a}$. De andere heeten *orthogonale* grootheden. Alle lineaire grootheden kunnen uit projectieve en machten van $\mathbf{k}$ worden saamgesteld.

Bij indeeling tot en met de sp. groep ontstaat voor n oneven het stelsel R_n^s dat uit het vorige verkregen wordt door de identificeering:

$$\mathbf{I} = \varkappa \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

De p-de ondertrap, $p \leqq n$, valt samen met den $(n+p)$-den en vormt den *p-den trap*. Voor n even is hier geen stelsel mogelijk, daar altijd:

$$\mathbf{I} \dashv \mathbf{e}_i = -\mathbf{e}_i \dashv \mathbf{I}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

en dus geen identificeering kan plaats hebben.

Bij indeeling tot en met de orth. groep ontstaat R_n^o, uit R_n^a te verkrijgen door de identificeering

$$\mathbf{k} = \varkappa \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Het stelsel kent geen onderscheid tusschen projectieve en niet projectieve grootheden. De p-de trap, $p \leqq n$, valt samen met den $(2n-p)$-den en vormt den *p-den neventrap*.

Bij indeeling tot en met de rotationeele groep voor n oneven ontstaat R_n^r, uit R_n^a te verkrijgen door de identificeering:

$$\mathbf{I} = \mathbf{k} = \varkappa \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Het stelsel kent eveneens geen onderscheid tusschen projectieve en niet projectieve grootheden. De p-de, $(n-p)$-de, $(n+p)$-de en $(2n-p)$-de ondertrap vallen samen en vormen den *p-den hoofdtrap*; $p \leqq n'$, $n' = \frac{n-1}{2}$ voor n oneven en $= \frac{n}{2}$ voor n even. In al deze stelsels is het associatieve product van ongelijknamige grondeenheden gelijk aan het alterneerende.

De stelsels R_n zijn producten van oorspronkelijke stelsels en hoofdrijen volgens de algemeene formules:

$$\left.\begin{aligned} R_n^r &= O_2^{\frac{n-1}{2}} \\ R_n^s &= H_n\, O_2^{\frac{n-1}{2}} \\ R_n^o &= H_1\, O_2^{\frac{n-1}{2}} \\ R_n^a &= H_1\, H_n\, O_2^{\frac{n-1}{2}} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (9)$$

voor n oneven en :

$$\left.\begin{aligned} R_n^o &= O_{2^{\frac{n}{2}}} \\ \overline{R_n^a} &= H_n\, O_{2^{\frac{n}{2}}} \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

voor n even, in welke O_i resp. H_i een oorspronkelijk stelsel resp. hoofdrij van de orde i aanduidt [1]). De stelsels R_n^o zijn op teekenverschillen na identiek met de n-way algebra's van Clifford [2]).

De keuze der bij de identificeeringen optredende getallen is, indien geen der eenheden bevoorrecht wordt, volkomen bepaald door de bij de verschillende groepen bestaande dualiteiten. Er zijn er totaal vier, die wij noemen:

$a - {}_{n-1}a$ $\qquad \alpha - \beta$

$a - {}_{n+1}a$ $\qquad \alpha - \gamma$

$a - {}_{2n-1}a$ $\qquad \alpha - \delta$

$a - a'$ $\qquad \alpha - \varepsilon$

Uit de transformatiewijze volgt dan voor het bestaan dezer dualiteiten het volgende:

Groep	$\alpha - \beta$		$\alpha - \gamma$		$\alpha - \delta$		$\alpha - \varepsilon$
	n even	n oneven	n even	n oneven	n even	n oneven	
lineaire homogene	−	−	−	−	−	−	+
aequivolu-minaire	+ voor $n=2$ identiteit	−	+ voor $n=2$ identiteit	−	+	+	$= \alpha - \delta$
speciaal-affine	+	+	identiteit	identiteit	$= \alpha - \beta$	$= \alpha - \beta$	$= \alpha - \beta$
orthogonale	+ $= \alpha - \beta$	−	+ $= \alpha - \beta$	−	identiteit	identiteit	identiteit
rotationeele	identiteit	identiteit	identiteit	identiteit	identiteit	identiteit	identiteit

+ = bestaand, — = niet bestaand. [3])

[1]) Verg. Grundl. bldz. 11—18.

[2]) De Clifford'sche stelsels zijn uitgewerkt door J. JOLY, Proc. Roy. Ir. Acad. 5(98) 73—123, A manual of quaternions (05)303–309. Hij geeft meetkundige toepassingen op de wijze der quaternionentheorie zonder splitsing van het product. Ook A. MACAULAY heeft deze materie bewerkt, Proc. Roy. Soc. Edinb. 28(07) 503—585. Naar een invariantentheoretische begronding of een nadere beschouwing van de tengrondslagleggende groepen wordt in deze verhandelingen niet gestreefd.

[3]) De vakken der niet op contragredientie berustende dualiteiten zijn door zwaardere omlijning gekenteekend. Deze dualiteiten bestaan alleen wanneer n even is.

De associatieve stelsels R_3 en R_4.

Noemen wij de met $\mathbf{e}_i$ korrespondeerende eenheden van den $(n-1)$-den, $(n+1)$-den en $(2n-1)$-den ondertrap $\mathbf{e}_i'$, $\overline{\mathbf{e}}_i$ en $\overline{\mathbf{e}}_i'$ en de kontragrediente eenheden $\mathbf{e}_i'$, dan luiden de rekenregels voor $n=3$:

	$e_1 =$	$-e'_{23}I$		
	$e_{23} =$	$-e'_1 I$		
	$e_{123} =$			
		e'_{123}		$\alpha-\beta-$
R_3^l	$-e_1 I' =$	e'_{23}		$\alpha-\gamma-$
	$-e_{23} I' =$	e'_1		$\alpha-\delta-$
	$I I' =$	$I' I$	$=+1$	$\alpha-\varepsilon-$
	$e_{11} = k$	$e'_{11} = k'$		$\varkappa=-1$
	$-e_1 \dashv e'_1 =$	$e'_1 \dashv e_1$	$=-1$	

	$e_1 =$	$-e'_{23}\ I =$	$-\overline{e}_1\ I =$	$-\overline{e}'_{23}\ I$			
	$e_{23} =$	$e'_1 =$	$\overline{e}_{23} =$	$-\overline{e}'_1\ I$			
	$e_{123} =$	$-e'_{123} I =$	$-\overline{e}_{123}\ I =$	$\overline{e}'_{123}$	$=I$	$\alpha-\beta-$	(11)
R_3^a	$-e_1\ I =$	$e'_{23} =$	$\overline{e}_1 =$	$\overline{e}'_{23}$		$\alpha-\gamma-$	
	$-e_{23}\ I =$	$-e'_1\ I =$	$-\overline{e}_{23}\ I =$	$\overline{e}'_1$		$\alpha-\delta+$	
	$e_{123}\ I =$	$-e'_{123} =$	$-\overline{e}_{123} =$	$\overline{e}'_{123}\ I$	$=I^2=-k^3=+1$		
	$e_{11} = k$	$e'_{11}\ I = -k^2$	$\overline{e}'_{11}\ I = -k$	$\overline{e}'_{11} = -k^2$			

	$-k\ e_{23} =$	$e_1 =$	$e_{23}' =$	$-k\ e_1'$		$\alpha-\beta+$	
R_3^s	$k^2\ e_1 =$	$e_{23} =$	$e_1' =$	$k^2\ e'_{23}$	$=I=k^3=-1$	$\alpha-\gamma$ identiteit	(12)
		$e_{123} =$	$e_{123}' =$			$\alpha-\delta=\alpha-\beta.$	
		$e_{11} = k$	$e_{11}' = -k^2$			$\alpha-\varepsilon=\alpha-\beta$	

		$e_{123}\ I =$	$-\overline{e}_{123} =$		$=k^2=+1$		
	$-e_{23}\ I =$	$e_1 =$	$-\overline{e}_1\ I =$	$-e_{23}\ I$		$\alpha-\beta-$	
R_3^o	$-e_1\ I =$	$e_{23} =$	$\overline{e}_{23} =$	e_1		$\alpha-\gamma-$	(13)
		$e_{123} =$	$-\overline{e}_{123} I =$		$=I$	$\alpha-\delta$ identiteit.	
		$e_{11} = -1$	$\overline{e}_{11} = -1$			$\alpha-\varepsilon$ identiteit.	

R_3^r	$e_1 = e_{23}$	α-β identiteit	
	$e_{123} = -1$	α-γ ,,	. . . . (14)
	$e_{11} = -1$	α-δ ,,	

Bij niet homogene rechthoekige duiding der grondvariabelen is e_1 een polaire vektor, e'_1 een axiale bivektor, $\overline{e}_1$ een axiale vektor, $\overline{e}'_1$ een polaire bivektor[1]), **I** een projectieve en **k** een orthogonale „pseudoskalar", ke_1 een polaire en k^2e_{23} een axiale rechte versor (rechte quaternion met modulus 1). R_3^a omvat en onderscheidt al deze grootheden, R_3^s identificeert polaire met axiale grootheden en **I** met een gewoon getal, R_3^o identificeert alle polaire, en evenzoo alle axiale grootheden, en **k** met een gewoon getal, terwijl R_3^r alleen nog het verschil tusschen vektoren en gewone getallen kent.

Voor $n = 4$ zijn de rekenregels:

R_4^l	$e_1 =$	$e'_{234}\ I$	
	$e_{12} =$	$-e'_{34}\ I$	
	$e_{34} =$	$-e'_{12}\ I$	
	$e_{234} =$	$e'_1\ I$	
	$e_{1234} =$	e'_{1234}	
	$e_1 I' =$	e'_{234}	
	$-e_{12} I' =$	e'_{34}	
	$-e_{34} I' =$	e'_{12}	
	$e_{234} I' =$	e'_1	
	$I I' =$	$I' I$	$= +1$
	$e_{11} = k$	$e'_{11} = k'$	
	$e_1 \dashv e'_1 =$	$e'_1 \dashv e_1$	$= +1$

$\alpha - \beta$ —
$\alpha - \gamma$ —
$\alpha - \delta$ —
$\alpha - \varepsilon$ +
$\varkappa = +1$

[1]) Deze grootheden hebben in de ruimte de symmetrie-eigenschappen van een lijndeel met richting, een vlakdeel met draairichting, een lijndeel met draairichting en een vlakdeel met + en — kant, alle evenwijdig aan zichzelf verplaatsbaar gedacht. Voor n oneven geldt, dat polaire grootheden van teeken veranderen, wanneer de + richting van alle assen omgekeerd wordt, axiale niet.

	$e_1 =$	$-i e'_{234} =$	$-i \bar{e}_1 \; I =$	$\bar{e}'_{234} \; I$	
	$e_{12} =$	$- e'_{34} \; I =$	$\bar{e}_{12} =$	$- \bar{e}'_{34} \; I$	
	$e_{34} =$	$- e'_{12} \; I =$	$\bar{e}_{34} =$	$- \bar{e}'_{12} \; I$	
	$e_{234} =$	$-i e'_1 =$	$-i \bar{e}_{234} \; I =$	$\bar{e}'_1 \; I$	$\alpha-\beta+$ (gecom-
	$e_{1234} =$	$e'_{1234} =$	$\bar{e}_{1234} =$	$\bar{e}'_{1234}$	$= I$ $\alpha-\gamma+$ pliceerd)
R_4^a	$e_1 \; I =$	$-i e'_{234} \; I =$	$-i \bar{e}_1 =$	$\bar{e}'_{234}$	$\alpha-\delta+$ (15)
	$- e_{12} \; I =$	$e'_{34} =$	$- \bar{e}_{12} \; I =$	$\bar{e}'_{34}$	$\alpha-\varepsilon=\alpha-\delta$
	$- e_{34} \; I =$	$e'_{12} =$	$- \bar{e}_{34} \; I =$	$\bar{e}'_{12}$	
	$e_{234} \; I =$	$-i e'_{234} =$	$-i \bar{e}_{234} =$	$\bar{e}'_1$	
	$e_{1234} \; I =$	$e'_{1234} \; I =$	$\bar{e}_{1234} \; I =$	$\bar{e}'_{1234} \; I$	$= I^2 = k^4 = +1$
	$e_{11} = k$	$e'_{11} = k^3$	$\bar{e}_{11} = k$	$\bar{e}'_{11} = k^3$	

		$e_{1234} \; I =$	$\bar{e}_{1234} \; I =$		$= I^2 = +1$
	$e_{234} \; I =$	$e_1 =$	$-i \bar{e}_{234} =$	$-i \bar{e}_1 \; I$	
	$- e_{34} \; I =$	$e_{12} =$	$\bar{e}_{12} =$	$- \bar{e}_{34} \; I$	$\alpha-\beta+$ (gecompliceerd)
R_4^o	$- e_{12} \; I =$	$e_{34} =$	$\bar{e}_{34} =$	$- \bar{e}_{12} \; I$	$\alpha-\gamma=\alpha-\beta$ (16)
	$e_1 \; I =$	$e_{234} =$	$-i \bar{e}_1 =$	$-i \bar{e}_{234} \; I$	$\alpha-\delta=$ identiteit; $\alpha-\varepsilon$ identiteit
		$e_{1234} =$	$\bar{e}_{1234} =$		$= I$
		$e_{11} = +1$	$\bar{e}_{11} = +1$		

De dualiteiten $\alpha-\beta$ en $\alpha-\gamma$ zijn hier gecompliceerde, d. w. z. dualiseering voert b.v. voor $\alpha-\beta$ van e_i tot e'_i, van e'_i tot $-e_i$, van $-e_i$ tot $-e'_i$ en van $-e'_i$ weer tot e_i. Deze gecompliceerde dualiteit bestaat altijd voor n even [1]), zoolang niet een der eenheden bevoorrecht wordt. Wordt een der eenheden bevoorrecht of m.a.w. het stelsel gezocht bij de groep, die de kwadratische vorm

$$-a_0^2 + a_1^2 + \ldots + a_{n-1}^2$$

invariant laat, dan ontstaat bij onderscheiding der grootheden met behulp der orthogonale groep het stelsel:

[1]) Zij treedt voor n even ook op in de GRASSMANN'sche Ausdehnungslehre.

$$
\left.\begin{array}{lll}
e_0 = -\bar{e}_{123} & & \bar{e}_0 = -e_{123} \\
e_1 = +\bar{e}_{023} & & \bar{e}_1 = +e_{023} \\
 & e_{01} = -\bar{e}_{01} & \\
 & e_{12} = +\bar{e}_{12} & \\
e_{00} = +1 & & \bar{e}_{00} = +1 \\
R^o_4 \quad e_{11} = -1 & & \bar{e}_{11} = -1 \\
e_{0123} = \mathbf{I} & & \bar{e}_{0123} = -\mathbf{I} \\
e_0 \, \mathbf{I} = -\bar{e}_0 & & -\bar{e}_0 \, \mathbf{I} = -e_0 \\
e_1 \, \mathbf{I} = +\bar{e}_1 & & -\bar{e}_1 \, \mathbf{I} = +e_1 \\
e_{01} \, \mathbf{I} = e_{23} = \bar{e}_{23} & & -\bar{e}_{01} \, \mathbf{I} = \bar{e}_{23} = e_{23} \\
e_{12} \, \mathbf{I} = -e_{03} = \bar{e}_{03} & \mathbf{I}^2 = -1 & -\bar{e}_{12} \, \mathbf{I} = -\bar{e}_{03} = e_{03}
\end{array}\right\}
\begin{array}{l}
\text{cycl. } 1, 2, 3. \\
\alpha\text{–}\beta + \\
\alpha\text{–}\gamma = \alpha\text{–}\beta \\
\alpha\text{–}\delta \ \text{identiteit.} \\
\alpha\text{–}\varepsilon \ \text{identiteit.}
\end{array}
\quad (17)
$$

met niet gecompliceerde dualiteit, dat ook uit het vorige verkregen kan worden door den overgang $\mathbf{e}_1 \rightarrow \mathbf{e}_0$, $-i\,\mathbf{e}_2 \rightarrow \mathbf{e}_1$, etc., $\bar{\mathbf{e}}_1 \rightarrow \bar{\mathbf{e}}_0$, $i\,\bar{\mathbf{e}}_2 \rightarrow \bar{\mathbf{e}}_1$, etc. Het is merkwaardig, dat voor $n = 4$ de relativiteitstheorie (in het ∞ kleine) juist met dit eenvoudiger stelsel korrespondeert. Bij niet homogene rechthoekige duiding zijn $\mathbf{e}_1$, en $\mathbf{e}_{123}$ een vektor resp. trivektor van de eerste soort en $\mathbf{I}\,\mathbf{e}_1$, en $\mathbf{I}\,\mathbf{e}_{123}$ de korresponderende grootheden van de tweede soort[1]). $\mathbf{I}$ is een projectieve en $\mathbf{k}$ een orthogonale pseudoskalar. R^a_4 omvat en onderscheidt al deze grootheden, R^o_4 identificeert een vektor resp. trivektor van de eerste soort met een trivektor resp. vektor van de tweede soort, en $\mathbf{k}$ met een gewoon getal.

Splitsing van het associatieve produkt.

Het associatieve produkt van twee projectieve grootheden van den p'-den en q'-den ondertrap en den p-den en q-den hoofdtrap $p'\,q' \leq n$, $p \leq q$ bestaat in het algemeenste geval uit $p+1$ deelen, die elk een produkt zijn van een projectieve grootheid met een zeker aantal faktoren $\mathbf{k}$. Elk dier deelen is als distributieve verbinding zelf een produkt. Het aantal faktoren $\mathbf{k}$ heet het *overschuivingsnummer* van dit produkt en is hoogstens gelijk aan het kleinste der getallen p' en q'. We noemen deze produkten, indien p' en q' beide $\leq$ of beide $\geq$ n' zijn, van het *laagste* af en in het andere geval van het *hoogste* af in volgorde:

(eerste) vektorisch produkt $\times$
tweede „ „ $\overset{\times}{2}$

[1]) De voor n oneven gebruikelijke onderscheiding tusschen polaire en axiale grootheden geldt niet voor n even.

(alleen voor p even) $\left(\frac{p}{2}+1\right)$ - de middelprodukt $\overset{*}{\alpha}$, $\alpha = \frac{p}{2}+1$
tweede skalair produkt $\overset{*}{2}$
(eerste) skalair produkt .

Bij deze notatie, die in overstemming is met de dualiteiten, krijgen produkten, die bij de rotationeele groep identiek zijn, denzelfden naam en hetzelfde teeken. Het eerste middelprodukt is tengevolge van de identificeering van **I** en **k** met gewone getallen identiek met het produkt van gewone getallen onderling en met andere grootheden, en zijn teeken kan derhalve als gebruikelijk worden onderdrukt.

De overschuivingsregel.

Is elke faktor een alterneerend produkt van grondelementen:

$$_{p'}\mathbf{a} = \mathbf{a}_1 \overset{\frown}{\ldots\ldots} \mathbf{a}_{p'}$$

$$_{q'}\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 \overset{\frown}{\ldots\ldots} \mathbf{b}_{q'}$$

dan kan men de verbinding vormen:

$$(\mathbf{a}_{p'} \,.\, \mathbf{b}_1)\ (\mathbf{a}_{p'-1} \,.\, \mathbf{b}_2) \ldots\ldots (\mathbf{a}_{p'-i+1} \,.\, \mathbf{b}_i)\ \mathbf{a}_1 \ldots\ldots \overset{\frown}{\mathbf{a}_{p'-i}\, \mathbf{b}_{i+1}} \ldots\ldots \mathbf{b}_{q'}$$

hetzelfde herhalen voor alle $p\,!$ resp. $q\,!$ schrijfwijzen van $_{p'}\mathbf{a}$ en $_{q'}\mathbf{b}$, en alle resultaten optellen.

De som bestaat dan uit $p\,!\, q\,!$ termen, die in groepen van $(p-i)\,!\,(q-i)\,!\, i\,!$ aan elkaar gelijk zijn. Het $\{(p-i)\,!\,(q-i)\,!\, i\,!\}$ - de deel, of *eenvoudiger gezegd de som van* $(p_i)\,(q_i)\, i!$ *willekeurige* verschillende *termen*, noemen we de *i-voudige kombinatie* van $_{p'}\mathbf{a}$ en $_{q'}\mathbf{b}$. De *i-voudige kombinatie is nu gelijk aan het produkt met het overschuivingsnummer i*, is dus het overschuivingsnummer van een produkt bekend dan kan het volgens dezen regel direct *uit het hoofd* worden opgeschreven.

De vrije regels voor R_3 en R_4.

De vrije regels zijn dus voor R_3^l, R_3^a, R_3^s, R_3^o en R_3^r:

Overschuivings-nummer:		
0	$\mathbf{a} \times \mathbf{b} =$ grootheid van den tweeden ondertrap.	
1	$\mathbf{a} \,.\, \mathbf{b} =$ skalar in **k** resp. 1.	
0	$\mathbf{a} \,.\, (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{a} \times \mathbf{b} \,.\, \mathbf{c} =$ skalar in **I** resp. 1. [1])	
1	$\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \,.\, \mathbf{b})\, \mathbf{c} - (\mathbf{a} \,.\, \mathbf{c})\, \mathbf{b}$	
1	$\mathbf{a}\, (\mathbf{b} \times \mathbf{c} \,.\, \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \,.\, \mathbf{b})\, (\mathbf{c} \times \mathbf{d}) + (\mathbf{a} \,.\, \mathbf{c})\, (\mathbf{d} \times \mathbf{b}) + (\mathbf{a}.\mathbf{d})\, (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$	(18)
1	$(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \times (\mathbf{c} \times \mathbf{d}) = (\mathbf{b} \,.\, \mathbf{c})\, (\mathbf{a} \times \mathbf{d}) - (\mathbf{b} \,.\, \mathbf{d})\, (\mathbf{a} \times \mathbf{c}) + \ldots\ldots$	
2	$(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \,.\, (\mathbf{c} \times \mathbf{d}) = (\mathbf{b} \,.\, \mathbf{c})\, (\mathbf{a} \,.\, \mathbf{d}) - (\mathbf{b} \,.\, \mathbf{d})\, (\mathbf{a} \,.\, \mathbf{c})$	
2	$(\mathbf{a} \times \mathbf{b})\, (\mathbf{c} \times \mathbf{d} \,.\, \mathbf{e}) = (\mathbf{b} \,.\, \mathbf{c})\, (\mathbf{a} \,.\, \mathbf{d})\, \mathbf{e} - (\mathbf{b} \,.\, \mathbf{d})\, (\mathbf{a} \,.\, \mathbf{c})\, \mathbf{e} + \ldots\ldots$	
3	$(\mathbf{a} \times \mathbf{b} \,.\, \mathbf{c})\, (\mathbf{d} \times \mathbf{e} \,.\, \mathbf{f}) = (\mathbf{c} \,.\, \mathbf{d})\, (\mathbf{b} \,.\, \mathbf{e})\, (\mathbf{a} \,.\, \mathbf{f}) + (\mathbf{c} \,.\, \mathbf{e})\, (\mathbf{b} \,.\, \mathbf{f})\, (\mathbf{a} \,.\, \mathbf{d}) + \ldots$	

[1]) In alterneerende produkten zijn bij de associatie (..). de haken weggelaten, het alterneerende produkt van $\mathbf{a}_1, \ldots., \mathbf{a}_p$ wordt dus geschreven:

$$\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \times \ldots\ldots \times \mathbf{a}_{n'} \times \mathbf{a}_{n+1} \,.\, \mathbf{a}_{n'+2} \,.\, \ldots\ldots \,.\, \mathbf{a}_p \,.$$

De vier stelsels onderscheiden zich alleen door de verschillende beteekenis die aan **I** en **k** wordt toegekend. R_3^r is de gewone vektoranalyse, waarbij geen verschil gemaakt wordt tusschen polaire en axiale grootheden en tusschen vectoren en bivectoren. R_3^o onderscheidt polaire en axiale grootheden. In den GIBBS'schen vorm dezer vektoranalyse verkrijgen de formules, tengevolge van het zonder grond ingevoerde + teeken in $e_1 . e_1 = -1$, schijnbaar regellooze teekenveranderingen en wordt de overschuivingsregel onbruikbaar, zoodat de formules los naast elkaar staan en alleen tabellarisch te gebruiken zijn. Op eenheden toegepast luiden de regels voor R_3^o en R_3^r.

$$R_3^o \left.\begin{array}{ll} e_1 \times e_2 = - e_2 \times e_1 = e_{12} & e_{23} \times e_{12} = e_{31} \\ e_1 . e_1 = -1 & e_{12} . e_{12} = -1 \\ e_1 . e_{23} = -I & e_{12}\, I = I\, e_{12} = - e_3 \\ e_1 \times e_{12} = - e_2 & I^2 = +1 \\ e_1\, I = I\, e_1 = - e_{23} & \end{array}\right\} \text{cycl.}$$

$$R_3^r \left.\begin{array}{l} e_1 \times e_2 = - e_2 \times e_1 = e_3 \\ e_1 . e_1 = -1 \end{array}\right\} \text{cycl.} \quad \ldots\ldots \quad (20)$$

De vrije regels voor R_4^a en R_4^o zijn:

Overschuivings-nummer:	
0	$a \times b =$ grootheid v. d. tweeden ondertrap
1	$a . b =$ skalar in **k** resp. 1
0	$a \times (b \times c) = a \times b \times c$
1	$a . (b \times c) = (a . b)\, c - (a . c)\, b$
0	$a . (b \times c \times d) = a \times b \times c . d =$ skalar in **I** resp. 1
1	$a \times (b \times c \times d) = (a . b)(c \times d) + (a . c)(d \times b) + (a . d)(b \times c)$
1	$a\, (b \times c \times d . e) = (a . b)\, (c \times d . e) - (a . c)(b \times d . e) + \ldots$
0	$(a \times b) \times (c \times d) = a \times b \times c . d$
1	$(a \times b) * (c \times d) = (b . c)\, (a \times d) - (b . d)\, (a \times c) + \ldots$ [1]
2	$(a \times b) . (c \times d) = (b . c)\, (a . d) - (b . d)\, (a . c)$
1	$(a \times b) . (c \times d . e) = (b . c)\, (a \times d . e) + \ldots$
2	$(a \times b) \times (c \times d . e) = (b . c)\, (a . d)\, e + \ldots$
2	$(a \times b)\, (c \times d \times e . f) = (b . c)\, (a . d)\, (e \times f) + \ldots$
2	$(a \times b . c) \times (d \times e . f) = (c . d)\, (b . e)\, (a \times f) + \ldots$
3	$(a \times b . c) . (d \times e . f) = (c . d)\, (b . e)\, (a . f) + \ldots$
3	$(a \times b . c)\, (d \times e \times f . g) = (c . d)\, (b . e)\, (a . f)\, g + \ldots$
4	$(a \times b \times c . d)\, (e \times f \times g . h) = (d . e)\, (c . f)\, (b . g)\, (a . h) + \ldots$

(21)

onafhankelijk van de gebruikte eenheden e_1, e_2, e_3, e_4 of e_0, e_1, e_2, e_3.

[1]) De index 2 onder * is eenvoudigheidshalve weggelaten.

Op eenheden toegepast zijn de regels voor R_4^o en voor e_1, e_2, e_3, e_4:

$$
\left.\begin{array}{ll}
e_1 \times e_2 = -e_2 \times e_1 = e_{12} & e_{12} * e_{23} = e_{13} \\
e_1 \,.\, e_1 = +1 & e_{12} \,.\, e_{12} = -1 \\
e_1 \times e_{23} = e_{123} = i\,\bar{e}_4 & e_{12} \,.\, e_{234} = e_{134} \\
e_1 \,.\, e_{12} = e_2 & e_{12} \times e_{123} = -e_3 \\
e_1 \,.\, e_{234} = I & e_{12}\, I = I\, e_{12} = -e_{34} \\
e_1 \times e_{123} = e_{23} & e_{123} \times e_{234} = -e_{14} \\
e_1\, I = -I\, e_1 = e_{234} = -i\,\bar{e}_1 & e_{123} \,.\, e_{123} = -1 \\
e_{12} \times e_{34} = I & e_{234}\, I = -I\, e_{234} = e_1 \\
 & I^2 = +1
\end{array}\right| \begin{array}{l} \text{cycl.} \\ \text{dual } e - \bar{e} \\ \text{(gecompli-} \\ \text{ceerd)} \end{array} \quad (22)
$$

(Zie voor formule (23) pag. 578).

De grootheden van even neventrap vormen samen een onderstelsel met 8 eenheden en de regels:

$$
\left.\begin{array}{ll}
i_1 * i_2 = -i_2 * i_1 = i_3 & j_1 * j_2 = -j_2 * j_1 = -i_3 \\
i_1 * j_2 = -j_2 * i_1 = j_3 & j_1 * i_2 = -i_2 * j_1 = j_3 \\
i_1 \,.\, i_1 = -1 & j_1 \,.\, j_1 = +1 \\
I\, i_1 = i_1\, I = -j_1 & I\, j_1 = j_1\, I = +i_1 \\
i_1 \times j_1 = j_1 \times i_1 = I & \begin{pmatrix} i_1 = e_{23} \\ j_1 = e_{01} \end{pmatrix} \\
I^2 = -1 &
\end{array}\right| \begin{array}{l} \text{cycl.} \\ 1, 2, 3, \end{array} \quad (24)
$$

dit zijn echter dezelfde regels als die voor de eenheden $e_1, e_2, e_3, ie_1, ie_2, ie_3$ van R_3^{r} met gewone complexe coefficienten, zoodat de vrije regels voor R_3^{r} ook voor grootheden van even neventrap van R_o^4 gelden wanneer we in plaats van $\times$ en . de teekens * en $\times = . + \times$ invoeren:

$$
\left.\begin{array}{l}
{}_2a * {}_2b = \text{grootheid v. d. tweeden neventrap} \\
{}_2a \times {}_2b = \text{skalar in } I \text{ en } 1 \\
{}_2a \times ({}_2b * {}_2c) = {}_2a * {}_2b \times {}_2c \\
{}_2a * ({}_2b * {}_2c) = ({}_2a \times {}_2b)\, {}_2c - ({}_2a \times {}_2c)\, {}_2b \\
{}_2a\, ({}_2b * {}_2c \times {}_2d) = ({}_2a \times {}_2b)({}_2c * {}_2d) + \ldots \\
({}_2a * {}_2b) * ({}_2c * {}_2d) = ({}_2b \times {}_2c)({}_2a * {}_2d) + \ldots \\
({}_2a * {}_2b) \times ({}_2c * {}_2d) = ({}_2b \times {}_2c)({}_2a \times {}_2d) + \ldots \\
({}_2a * {}_2b)({}_2c * {}_2d \times {}_2e) = ({}_2b \times {}_2c)({}_2a \times {}_2d)\, {}_2e + \ldots \\
({}_2a * {}_2b \times c)({}_2d * {}_2e \times {}_2f) = ({}_2c \times d)({}_2b \times {}_2e)({}_2a \times {}_2f) + \ldots
\end{array}\right| \quad . \quad (25)
$$

Ook deze regels kunnen dus uit het hoofd worden opgeschreven.

Het stelsel R_4^o en de (eenvoudige) relativiteitstheorie.

Fragmenten van R_4^o zijn gebruikt door verschillende schrijvers [1])

[1]) H. Minkowski, M. Abraham, A. Sommerfeld, M. Laue, Ph. Frank.

en voor e_0, e_1, e_2, e_3 :

$e_0 \times e_1 = - e_1 \times e_0 = e_{01} = - \bar{e}_{01}$	$\bar{e}_0 \times \bar{e}_1 = - \bar{e}_1 \times \bar{e}_0 = \bar{e}_{01} = e_{01}$	
$e_1 \times e_2 = - e_2 \times e_1 = e_{12} = \bar{e}_{12}$	$\bar{e}_1 \times \bar{e}_2 = - \bar{e}_2 \times \bar{e}_1 = \bar{e}_{12} = - e_{12}$	
$e_0 \,.\, e_0 = +1, \quad e_1 \,.\, e_1 = -1$	$\bar{e}_0 \,.\, \bar{e}_0 = +1, \quad \bar{e}_1 \,.\, \bar{e}_1 = -1$	
$e_1 \times e_{23} = e_{123} = - \bar{e}_0 , \quad e_0 \times e_{12} = e_{012} = \bar{e}_3$	$\bar{e}_1 \times \bar{e}_{23} = \bar{e}_{123} = - e_0, \quad \bar{e}_0 \times \bar{e}_{12} = \bar{e}_{012} = e_3$	
$e_1 \,.\, e_{12} = - e_2 , \quad e_1 \,.\, e_{10} = - e_0 , \quad e_0 \,.\, e_{01} = e_1$	$\bar{e}_1 \,.\, \bar{e}_{12} = - \bar{e}_2, \quad \bar{e}_1 \,.\, \bar{e}_{10} = - \bar{e}_0, \quad \bar{e}_0 \,.\, \bar{e}_{01} = \bar{e}_1$	
$e_0 \,.\, \bar{e}_0 = - \mathbf{I}, \quad e_1 \,.\, \bar{e}_1 = - \mathbf{I}$	$\bar{e}_0 \,.\, e_0 = + \mathbf{I}, \quad \bar{e}_1 \,.\, e_1 = + \mathbf{I}$	
$e_0 \times \bar{e}_1 = e_{23} = \bar{e}_{23}$	$\bar{e}_0 \times e_1 = \bar{e}_{23} = e_{23}$	cycl.
$e_1 \times \bar{e}_2 = - e_{03} = \bar{e}_{03}$	$\bar{e}_1 \times e_2 = - \bar{e}_{03} = e_{03}$	1, 2, 3. (23)
$e_0 \mathbf{I} = - \mathbf{I} e_0 = e_{123} = - \bar{e}_0$	$- \bar{e}_0 \mathbf{I} = \mathbf{I} \bar{e}_0 = \bar{e}_{123} = - e_0$	
$e_1 \mathbf{I} = - \mathbf{I} e_1 = e_{023} = \bar{e}_1$	$- \bar{e}_1 \mathbf{I} = \mathbf{I} \bar{e}_1 = \bar{e}_{023} = e_1$	
$e_{01} \times e_{23} = \mathbf{I}$	$\bar{e}_{01} \times \bar{e}_{23} = - \mathbf{I}$	
$e_{01} * e_{02} = - e_{12} = - \bar{e}_{12}, \quad e_{01} * e_{12} = - e_{02} = \bar{e}_{02}$	$\bar{e}_{01} * \bar{e}_{02} = - \bar{e}_{12} = - e_{12}, \quad \bar{e}_{01} * \bar{e}_{12} = - \bar{e}_{02} = e_{02}$	
$e_{23} * e_{31} = - e_{12} = \bar{e}_{12}$	$\bar{e}_{22} * \bar{e}_{31} = - \bar{e}_{12} = e_{12}$	
$e_{01} \,.\, e_{01} = +1, \quad e_{12} \,.\, e_{12} = -1$	$\bar{e}_{01} \,.\, \bar{e}_{01} = +1, \quad \bar{e}_{12} \,.\, \bar{e}_{12} = -1$	
$e_{01} \mathbf{I} = \mathbf{I} e_{01} = e_{23} = \bar{e}_{23}, \quad e_{12} \mathbf{I} = \mathbf{I} e_{12} = - e_{03} = \bar{e}_{03}$	$- \bar{e}_{01} \mathbf{I} = - \mathbf{I} \bar{e}_{01} = \bar{e}_{23} = e_{23}, \quad - \bar{e}_{12} \mathbf{I} = - \mathbf{I} \bar{e}_{12} = - \bar{e}_{03} = e_{03}$	
$\mathbf{I}^2 = -1$	$(- \mathbf{I})^2 = -1$	

over relativiteitstheorie in het ∞ kleine [1]). Bij hen komen vijf produkten voor, en van deze worden er twee verdubbeld door invoering van den „dualen” bivektor (dualer sechervektor) [1]). E. WILSON en G. LEWIS hebben het stelsel verder uitgewerkt en bereiken alle produkten op drie na. [2]) Al deze afleidingen berusten op analogiëen met de gewone vektoranalyse en de vermenigvuldigingen zijn geen deelen der associatieve vermenigvuldiging. Dientengevolge kunnen de vrije rekenregels niet volgens den overschuivingsregel direkt uit het hoofd worden opgeschreven, doch laten, voor zoover voorhanden, alleen een tabellarisch gebruik toe. Ook de namen skalair en vektorisch zijn slechts op goed geluk naar analogie over de voor-

WILSON-LEWIS			SOMMERFELD, LAUE, etc.
$+\mathbf{a}\times\mathbf{b}$	$\mathbf{a}\times\mathbf{b}={}_2\mathbf{c}$		$[\mathbf{a}\,\mathbf{b}]$ vector. Pr.
$-\mathbf{a}\,.\,\mathbf{b}$	$\mathbf{a}\,.\,\mathbf{b}=c$		$[\mathbf{a}\,\mathbf{b}]$ skalair „
$+\mathbf{a}\times{}_2\mathbf{b}$	$\mathbf{a}\times{}_2\mathbf{b}=\overline{\mathbf{c}}$		$\mathbf{I}\,\mathbf{c}=[\mathbf{a}\,{}_2\mathbf{b}^*]$ vect. Pr. m. duale bivect.
$+\mathbf{a}\,.\,{}_2\mathbf{b}$	$\mathbf{a}\,.\,{}_2\mathbf{b}=\mathbf{c}$		$-[\mathbf{a}\,{}_2\mathbf{b}]$ vector. Pr.
$\pm k\,\mathbf{a}=\pm\mathbf{a}\,k$	$\mathbf{a}\,\mathbf{I}=-\mathbf{I}\,\mathbf{a}=\overline{\mathbf{b}}$		
$+\mathbf{a}\times\overline{\mathbf{b}}$	$\mathbf{a}\,.\,\overline{\mathbf{b}}={}_4\mathbf{c}$		
$-\mathbf{a}\,.\,\overline{\mathbf{b}}$	$\mathbf{a}\times\overline{\mathbf{b}}={}_2\mathbf{c}$		
$+{}_2\mathbf{a}\times{}_2\mathbf{b}$	${}_2\mathbf{a}\times{}_2\mathbf{b}={}_4\mathbf{c}$		$\mathbf{I}\,{}_4\mathbf{c}=({}_2\mathbf{a}\,{}_2\mathbf{b}^*)$ skal. Pr m. duale biv.
	${}_2\mathbf{a}*{}_2\mathbf{b}={}_2\mathbf{c}$	zelfdualistisch	$[{}_2\mathbf{a}\,{}_2\mathbf{b}]$ vector Pr. (MIE)
$-{}_2\mathbf{a}\,.\,{}_2\mathbf{b}$	${}_2\mathbf{a}\,.\,{}_2\mathbf{b}=c$		$-({}_2\mathbf{a}\,{}_2\mathbf{b})$ skal. Pr.
$\pm k\,{}_2\mathbf{a}=\pm{}_2\mathbf{a}\,k$	${}_2\mathbf{a}\,\mathbf{I}=\mathbf{I}\,{}_2\mathbf{a}={}_2\mathbf{b}$		$-{}_2\mathbf{b}=+{}_2\mathbf{a}^*$
$k\,k=-1$	$\mathbf{I}^2=-1$		
$\pm k\,\mathbf{a}=\pm\mathbf{a}\,k$	$\overline{\mathbf{a}}\,\mathbf{I}=-\mathbf{I}\,\overline{\mathbf{a}}=\mathbf{b}$		
	$\overline{\mathbf{a}}\,.\,{}_2\mathbf{b}=\overline{\mathbf{c}}$		
$-\overline{\mathbf{a}}\,.\,{}_2\mathbf{b}$	$\overline{\mathbf{a}}\times{}_2\mathbf{b}=\mathbf{c}$		
$+\overline{\mathbf{a}}\,.\,\overline{\mathbf{b}}$	$\overline{\mathbf{a}}\,.\,\overline{\mathbf{b}}=c$		
	$\overline{\mathbf{a}}\times\overline{\mathbf{b}}={}_2\mathbf{c}$		

[1]) Een eigenlijke dualiteit is dit niet, bij de eenige bij de orthogonale groep bestaande dualiteit α-γ is b.v. een bivektor $\mathbf{e}_{12}$ niet dualistisch t.o.v. den „dualen” bivektor $\mathbf{I}\mathbf{e}_{12}$ maar t.o.v. zichzelf

[2]) Op het verband met een associatieve CLIFFORD-algebra en het ontbreken van drie produkten is reeds kort gewezen door J. B. SHAW, „The WILSON and LEWIS algebra for four-dimensional space” Bull. of the int. ass. for quat. (13) 24 – 27.

handen vermenigvuldigingen verdeeld en niet in overeenstemming met de dualiteit α-γ. Die dualiteit komt dan ook niet tot uitdrukking, zelfs bij WILSON en LEWIS niet, hoewel zij eenheden van de soort $\mathbf{e}_0$, $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$ gebruiken.

De voorgaande tabel [1]) (pag. 579) geeft een overzicht der bestaande produkten bij verschillende schrijvers.

Het stelsel R_4^o omvat de bestaande fragmenten, bevat alle bestaande vermenigvuldigingen en regels, en is tengevolge van de uit het hoofd op te schrijven vrije rekenregels (21) en (25) voor praktisch gebruik zeer geschikt.

Het stelsel R_4^o en de elliptische en hyperbolische meetkunde in drie afmetingen.

Bij homogene duiding der grondvariabelen korrespondeert R_4^o met een projectieve meetkunde in drie afmetingen waarbij een niet ontaard kwadratisch oppervlak invariant is. Zijn de eenheden gekozen overeenkomstig (16), dan is de vergelijking van het absolute oppervlak in punt resp. vlakkoördinaten:

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 = 0$$
$$u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 = 0$$

en de meetkunde is een elliptische. Worden daarentegen de eenheden gekozen overeenkomstig (17) dan is de meetkunde hyperbolisch. De *vrije* regels van het stelsel blijven voor beide gevallen dezelfde. Met een grondelement korrespondeert een punt met getalwaarde, met een grootheid van den tweeden trap een dyname en met een grootheid van den derden trap een gebonden bivektor. Het onderstelsel der grootheden van den tweeden neventrap is een vorm van biquaternionen, die als stelsel der dynamen in een nieteuclidische driedimensionale ruimte het eerst werd aangegeven door CLIFFORD [2]). Het stelsel R_4^o completeert dus deze biquaternionen tot een stelsel dat ook punt- en vlakgrootheden bevat.

[1]) De tabel is dualistisch gerangschikt. Elk produkt is door een voorbeeld aangegeven, voor de vermenigvuldigingen zijn in kolom 1 en 3 de notaties des schrijvers gebruikt, voor de grootheden daarentegen overal de hier gevolgde notatie. Alleen de duale bivektor is met de gebruikelijke ster geschreven, terwijl de kommutatieve skalar van WILSON en LEWIS aangegeven is door k.

[2]) Preliminary sketch of biquaternions. Proc. Lond. Math. Soc. 4 (73) 381—395; Further notes on biquaternions. Coll. Math. Papers (76) 385, 395.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens den Heer H. R. BRUINS, eene mededeeling aan over: *„De Metastabiliteit onzer Metaalwereld als gevolg van Allotropie en haar beteekenis voor Chemie, Physika en Techniek V".*

1. Bij gelegenheid eener bespreking in het *„Institute of Metals"* [1]) te Londen, naar aanleiding van eene aldaar behandelde mededeeling van Dr. W. D. HELDERMAN over de allotropie van zilver, werd o.m. de vraag gesteld, of de verschijnsels, door ERNST COHEN en zijne medewerkers onder bovenstaanden titel beschreven [2]), niet hunne verklaring zouden kunnen vinden door aan te nemen, dat de onderzochte metalen water (oplossing) absorbeeren. Ofschoon nu zulk eene absorptie, indien zij bestaat, noch de dilatometrische bepalingen, noch de elektromotorische verschijnsels, noch die, welke zich bij de specifieke warmte voordoen, kunnen verklaren, hebben wij toch een onderzoek uitgevoerd om vast te stellen, of eene dergelijke opneming van vloeistof inderdaad plaats vindt.

Wij hebben te dien einde zilver en kadmium nader in die richting onderzocht, gebruik makende van dezelfde materialen, die bij de bovengenoemde studies hadden dienst gedaan.

2. Evenals vroeger werd een preparaat van bekende thermische voorgeschiedenis en dat gedurende eenigen tijd (dagen, weken, maanden) onder een zoutoplossing was bewaard en in dichtheid was toegenomen met water, alkohol en aether gewasschen en in vakuo boven zwavelzuur gedroogd. Kortheidshalve zullen wij die voorbehandeling behandeling *A* noemen. Vervolgens werd bij 25°.0 C. de densiteit langs pyknometrischen weg bepaald, waarbij zorgvuldig uitgekookt water als pyknometrische vloeistof werd gebezigd. De nauwkeurigheid der bepalingen bedroeg 3 eenheden van de derde decimaal, terwijl zeer uiteenloopende hoeveelheden materiaal (25—55 gram) werden gebruikt.

3. In de eerste plaats hebben wij volgens verschillende methoden onderzocht of een preparaat van bekende thermische voorgeschiedenis (zie § 2) hoeveelheden water bevat, die eene verklaring zouden kunnen geven van de vroeger waargenomen verschillen in dichtheid.

---

[1]) Journal of the Institute of Metals **16**, 84 (1916)

[2]) Deze Verslagen **32**, 631 (1914); **33**, 199 (1914); **33**, 896 (1915).

Het beginsel der eerste methode is het volgende: Het preparaat wordt in een daartoe geschikt metaal opgelost en men leidt, terwijl het ontstane alliage van laag smeltpunt in vloeibaren toestand wordt gehouden, eenen stroom droog kooldioxyde er over. Mocht er inderdaad water in het preparaat aanwezig zijn, dan wordt dit met dien stroom meegevoerd en in gewogen buisjes, gevuld met puimsteen en zwavelzuur opgevangen en gewogen. Hierbij dient nog het volgende te worden opgemerkt: De ontstane waterdamp kan met het gesmolten alliage tot waterstofvorming aanleiding geven en men zou dan het oorspronkelijk in het metaal aanwezige water niet in de zwavelzuurbuisjes terugvinden. Ten einde deze moeilijkheid te ontgaan, werd de gasstroom, aleer hij de droogbuisjes bereikte, over verhit koperoxyde geleid.

4. Bij het onderzoek van het zilver gebruikten wij zuiver tin als alliagemetaal, bij het kadmium deed kwik als zoodanig dienst. In verband daarmede werden twee verschillende apparaten gebruikt. In Fig. 1 is de toestel afgebeeld, die bij het zilver heeft dienst gedaan.



Fig. 1.

Bij *A* wordt kooldioxyde ingeleid, dat wordt aangevoerd uit een bom. Het gas stroomt door eenige waschflesschen, gevuld met zwavelzuur, en vervolgens door een $1^1/_2$ M. lange buis, waarin zich rollen roodkopergaas, benevens een laag koperoxyde bevinden. De buis wordt in eenen gasoven verhit. Mocht het kooldioxyde zuurstof bevatten, dan wordt dit door het koper vastgelegd, terwijl eventueel aanwezige sporen waterstof (of koolwaterstoffen) door het koperoxyde tot water worden geoxydeerd. Twee spiraalwaschflesschen, aan de verhittingsbuis verbonden, die zwavelzuur bevatten, nemen het eventueel gevormde water op.

De bij *C* uittredende, droge gasstroom treedt in een buis ($1^1/_2$ M. lang), die eveneens in een gasoven kan worden verhit. De buis bevat koperoxyde. Op deze buis volgen de U-vormige droogbuisjes, in welke puimsteen en zwavelzuur is gebracht.

Het tweede buisje dient, op bekende wijze, als kontrôle-buis.

Men smelt, nadat in *AC* de lucht door kooldioxyde is vervangen, het tin in den bol, en laat het metaal daarna in den gasstroom bekoelen. Vervolgens opent men de buis en brengt er het te onder-

zoeken zilver in, dat de behandeling A heeft ondergaan. Daarna wordt de gasstroom weder door AC geleid en schakelt men de droogbuizen in. Nadat de stroom gedurende een uur is doorgegaan worden de buizen gewogen om te konstateeren, dat de gasstroom inderdaad water niet heeft geleverd.

Na inschakeling der droogbuisjes wordt, terwijl het kooldioxyde blijft doorstroomen, de ballon met de metalen verhit, tot dat alles gesmolten is en gedurende een uur houdt men het alliage vloeibaar. Na dien tijd worden de droogbuizen wederom gewogen.

5. Bij het onderzoek van kadmium werd, gelijk boven reeds gezegd, kwik als alliage-metaal gebruikt en in verband daarmede de toestel, die in Fig. 2 is afgebeeld.

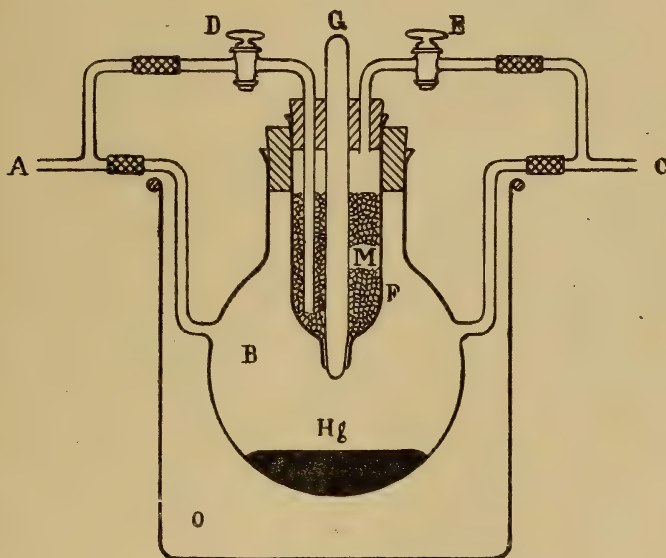


Fig. 2.

Men brengt het kadmium M (nadat het de behandeling A heeft ondergaan) in de buis F. Zij is met een caoutchouc-stop gesloten. Haar ondereinde is vernauwd en wordt afgesloten door de glasstaaf G, die door de stop gaat. F is met behulp van een tweede caoutchouc-stop in den hals van een kolf B (Jena-glas) bevestigd. Op den bodem van het volkomen droge kolfje B brengt men een zoodanige hoeveelheid scherp gedroogd kwik, dat het te onderzoeken kadmium bij ongeveer 100° daarmede een volledig vloeibaar alliage kan vormen. Het kolfje B hangt in een bekerglas (Jena-glas), waarin zich glycerine bevindt, die als verhittingsvloeistof dient. Bij A wordt droog kooldioxyde ingeleid, geheel op dezelfde wijze als in § 4 is

beschreven. Ook achter den toestel is de buis met de droogbuisjes op dezelfde wijze ingericht als in § 4 beschreven, maar de buis met verhit koperoxyde bevat bovendien goudblad (dat niet wordt verhit!) om kwikdamp vast te leggen.

De gang der bepaling met dezen toestel is nu als volgt: Men sluit de kranen *D* en *E*, verhit den eersten gasoven en laat gedurende eenigen tijd den gasstroom door *B* gaan. Daarna worden *D* en *E* geopend, men versterkt den gastoevoer en spoelt op die wijze de buis *F* uit. Nu wordt de tweede oven ontstoken en schakelt men de droogbuisjes in den gasstroom.

Nadat deze gedurende een uur is doorgegaan, worden de buisjes gewogen. Gewichtsverandering mag dan niet zijn ingetreden.

Men brengt de buisjes weder op hunne plaats en trekt de staaf *G* omhoog. Het kadmium valt in *B* en allieert zich met het kwik, wanneer men het glycerinebad op 100 à 120° verhit en het gedurende de proef, die een uur wordt voortgezet, op die temperatuur houdt. Na dien tijd worden de droogbuisjes wederom gewogen.

6. De tweede methode, die wij hebben gebruikt om eventueel aanwezig water op te sporen, hebben wij speciaal voor het zilver toegepast. Zij steunt op de nieuwste onderzoekingen van TH.W. RICHARDS en zijne medewerkers[1]) en op die van VINAL en BOVARD[2]) (Bureau of Standards te Washington), die hebben geleerd, dat het zilver, ontstaan bij coulometrische bepalingen van zijne vloeibare insluitsels kan worden ontdaan door verhitting op zwak roodgloeihitte (600°). Streng genomen, wezen juist de nauwkeurigste bepalingen van dien aard er reeds a priori op, dat de hoeveelheid vloeistof, die zilver kan opnemen, van de orde 0,01 tot 0,004 procent bedraagt, en deze resultaten zouden dus op zichzelf reeds voldoende zijn om de vraag, in de vergadering van het „*Institute of Metals*" gesteld, te beantwoorden. Toch hebben wij het interessant geacht dergelijke proeven te nemen, ware het slechts om de resultaten der eerste methode te kontroleeren.

Te dien einde werd een zilverpreparaat van de bekende thermische voorgeschiedenis, nadat het de behandeling *A* had ondergaan, in een kwartskolfje gedurende $2^1/_2$ uur op 600 à 700° verhit en de gewichtsverandering bepaald. Vooraf hadden wij ons er van overtuigd, dat het kwartskolfje zelf na verhitting gedurende dien tijd een gewichtsverandering *niet* had ondergaan.

---

[1]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. **37**, 7, 675 (1915)

[2]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. **38**, 515 (1916).

7. De resultaten onzer onderzoekingen zijn de volgende:

A. Zilver.

Volgens de eerste methode.

Een preparaat van bekende thermische voorgeschiedenis welks $d^{25°}/_{4°}$. door behandeling met eene waterige oplossing van kaliumsulfaat bij 25° van 10.264 op 10.282 was gestegen, werd, nadat het de behandeling *A* had ondergaan, in den toestel (fig. 1) gebracht en op zijn watergehalte onderzocht. Gewicht van het zilver 25 gr. Gebruikt ± 100 gr. tin.

Gewicht der zwavelzuurbuisjes in gr.

	I	II
Vóór de proef	13.8521	14.6490
Na 1 uur CO_2 doorstr.	13.8523	14.6492
Na de proef	13.8552	14.6492.

Er is dus **0,01** °/₀ water in het metaal aanwezig geweest.

Volgens de tweede methode.

Ongeveer 18 gr. van het preparaat, waarvan een gedeelte volgens de eerste methode was onderzocht, werd gedurende 4 uren in een kwartskolfje op 600° à 700° verhit.

Gew. kwartskolf vóór het verhitten	8.6032 gr.
Gew. kwartskolf na 4 uren verhitten	8.6032 gr.
Gew. kwartskolf + zilver vóór het verhitten	26.5884 gr.
Gew. kwartskolf + zilver na 4 uren verhitten	26.5865 gr.

Er is dus **0,01** °/₀ water in het metaal aanwezig geweest, in overeenstemming met het resultaat der eerste methode.

B. Kadmium.

8. Een preparaat van bekende thermische voorgeschiedenis, welks dichtheid ($d^{25°}/_{4°}$) van 8.629 op 8.639 was gestegen, nadat het bij 25° met eene kadmiumsulfaatoplossing was behandeld, werd, nadat het dus de behandeling *A* had ondergaan, in den toestel onderzocht, die in fig. 2 is afgebeeld.

Gewicht van het kadmium 20 gr.

Gewicht der zwavelzuurbuisjes

	I	II
Vóór de proef	14.2626	14.9329
Na 1 uur CO^2 doorstr.	14 2631	14.9332
Na de proef	14.2633	14.9333.

Er is dus **0,0015** °/₀ water in het metaal aanwezig geweest.

Na afloop der proef werd het ontstane amalgaam met water geschud. Sulfaat kon in dit water *niet* worden aangetoond.

9. De beschreven proeven bewijzen, dat de hoeveelheid water, die in onze preparaten voorkomt, geheel van dezelfde orde zijn, als die, welke bij coulometrische onderzoekingen wordt gevonden, d. i. in maximo 0.01 $^0/_0$.

Terwijl zij dààr van beteekenis zijn, als het op de hoogste nauwkeurigheid aankomt, is dit hier niet het geval, daar de veranderingen, die men in de dichtheid der metalen vindt, door de aanwezigheid van zulke geringe sporen water in geenen deele kunnen worden verklaard. Zoo zou, om slechts een enkel voorbeeld te noemen, de verandering van densiteit van het in § 7 genoemde preparaat slechts kunnen zijn ingetreden, indien het metaal *twintig* maal zooveel water hadde opgenomen, als er feitelijk in aanwezig is geweest.

10. Dat de veranderingen in densiteit, die de vroeger (en thans) door ons onderzochte preparaten ondergaan, wanneer zij in water of in eene geschikte zoutoplossing worden gebracht, *niet* aan opneming van water(oplossing), maar aan molekulaire veranderingen in het materiaal zelf zijn toe te schrijven, kan ook uit de volgende proeven blijken:

Een zilverpreparaat van bekende thermische voorgeschiedenis vertoonde een $d\,^{25^\circ}/_{4^\circ}$ van 10.132. Het gewicht bedroeg 17.7501 gr.

Na 10 dagen in den pyknometer onder water te hebben gelegen, was de *densiteit gestegen* op 10.163, terwijl het *gewicht* toen 17.7504 gr. bedroeg, dus *onveranderd* was gebleven.

Bij een ander preparaat, welks densiteit $d\,^{25^\circ}/_{4^\circ}$ 10.489 bedroeg, en dat 23.2252 gr. woog, *daalde* $d\,^{25^\circ}/_{4^\circ}$ door verhitting op 10.415, terwijl na afloop der proef het *gewicht* 23.2252 gr. bedroeg, dus wederom *onveranderd* bleek te zijn gebleven.

SAMENVATTING.

Aangetoond werd, dat bij de in onze vroegere onderzoekingen waargenomen dichtheidsveranderingen van zilver en kadmium bij veranderde thermische voorgeschiedenis opneming van water in het onderzochte metaal een rol *niet* speelt.

De hoeveelheden water, die kunnen worden opgenomen, zijn van dezelfde orde als die, welke in de coulometrische bepalingen van andere onderzoekers zijn waargenomen. Zij liggen tusschen 0.01 en enkele duizendsten procenten.

Utrecht, Sept 1917. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens den Heer H. R. BRUINS, een mededeeling aan over: *„de Thermodynamica der Normaalelementen X. Het Kalomel-Normaalelement van* LIPSCOMB *en* HULETT". III.

1. In § 6 en vv. der achtste mededeeling [1]) werd er op gewezen, dat bij LIPSCOMB en HULETT eenige vergissingen waren ingeslopen in de wijze, waarop het warmte-effekt L_2 werd berekend, het warmte-effekt, dat in de cel optreedt, wanneer een grammolekuul $CdCl_2$ in de bij t^0 verzadigde oplossing van $CdCl_2 . 2^1/_2 H_2O$ wordt overgevoerd.

In de uitdrukking:

$$L_2 = \frac{m}{m-w} H - \frac{w}{m-w} l \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

waarin m het aantal molen water voorstelt, dat in de bij t^0 aan $CdCl_2 . 2^1/_2 H_2O$ verzadigde oplossing naast 1 mol. zout aanwezig is, w het aantal molekulen kristalwater, gebonden bij t^0 in 1 mol. van den bij die temperatuur aanwezigen „Bodenkörper", stelt H voor de hydratatiewarmte bij t^0 van het anhydried, terwijl l de fiktieve (theoretische) oploswarmte van het anhydrische zout in de bij t^0 verzadigde oplossing is.

2. Alvorens stil te staan bij de waarden van H en l, door LIPSCOMB en HULETT in de vergelijking gebruikt, die zij aan metingen van J. THOMSEN ontleenen, vestigen wij allereerst de aandacht op de verwarring, die heden nog bestaat nopens de thermochemische cijfers, welke op $CdCl_2$ en zijne hydraten betrekking hebben.

THOMSEN heeft gemeten [2]):

Oploswarmte $CdCl_2 - CdCl_2 . 400 H_2O = + 3010$ gramkalorieën.

Oploswarmte $CdCl_2 . H_2O - CdCl_2 . 400 H_2O = + 760$ „

Op de genoemde plaats beschouwt THOMSEN feitelijk het cijfer $+ 760$ als de oploswarmte van $CdCl_2 . 2H_2O - CdCl_2 . 400 H_2O$. In de zoo aanstonds te noemen mededeeling van S. U. PICKERING heeft deze vastgesteld, dat dit cijfer betrekking heeft op 't monohydraat $CdCl_2 . H_2O$. THOMSEN heeft dit resultaat geaccepteerd, benevens het cijfer, door PICKERING gegeven voor de oploswarmte van $CdCl_2 . 2H_2O$—

1) Deze Verslagen. **34**, 1810 (1916).

2) Thermochem. Unters. Leipzig 1883. **3**, 185 en 201.

—$CdCl_2 . 400 H_2O$ = —2284 gramkalorieën, hetgeen blijkt uit THOMSEN's jongste publikatie op dit gebied [1]).

Bij herhaling van THOMSEN's metingen is S. U. PICKERING [2]) tot geheel andere resultaten gekomen, maar hij wijst er zelf op, dat zijne bepalingen "can only be regarded as approximations". Zonderling schijnt het daarom, dat THOMSEN die cijfers, voor zoover zij $CdCl_2 . 2H_2O$ betreffen, in zijn jongste publikatie heeft overgenomen.

PICKERING heeft gevonden:

Oploswarmte $CdCl_2$—$CdCl_2 . 400 H_2O$ = + 3211 tot + 3382 gramkalor.
Oploswarmte $CdCl_2 . H_2O$—$CdCl_2 . 400 H_2O$ = + 625 ,,
Oploswarmte $CdCl_2 . 2H_2O$—$CdCl_2 . 400 H_2O$ = —2284 ,,

3. HULETT en LIPSCOMB hebben nu uit de cijfers van THOMSEN de hydratatiewarmte H van $CdCl_2$ tot $CdCl_2 . 2\frac{1}{2}H_2O$ op (3010+2280 =) 5290 gramkalorieën berekend, vergetende, dat zij zelf, en te recht, [zie onze tweede mededeeling [3]] hadden vastgesteld, dat de samenstelling van het onderzochte zout niet aan de formule $CdCl_2 . 2H_2O$ (gelijk THOMSEN en ook PICKERING aannemen) maar aan de formule $CdCl_2 . 2^1/_2 H_2O$ beantwoordt.

4. Voor l in vergelijking (1) hebben LIPSCOMB en HULETT de oploswarmte van $CdCl_2$ in veel water (400 mol.) in rekening gebracht, (3010 gramkalorieën volgens THOMSEN) terwijl zij daarvoor hadden behooren te rekenen met de fiktieve (theoretische) oploswarmte bij 18° C., die niet bekend is en die niet slechts in absolute waarde, maar ook in teeken daarvan kan verschillen.

5. Wij hebben nu L_2 (zie verg. 1) bepaald op de wijze, door COHEN [4]) aangegeven, gebruik makende van de vergelijking:

$$CdCl_2 + \frac{w}{m-w}(CdCl_2 . m\, H_2O) = \frac{m}{m-w}\, CdCl_2 . 2^1/_2\, H_2O \quad . \quad (2).$$

Bij 18° C. is hierin [5]) $m = 9.192$; $w = 2^1/_2$.

Noemen wij de oploswarmte van:

$$CdCl_2 - CdCl_2 . 400\, H_2O = Q_1\,;$$
$$(CdCl_2 . m\, H_2O) - CdCl_2 . 400\, H_2O = Q_2\,;$$
$$CdCl_2 . 2^1/_2\, H_2O - CdCl_2 . 400\, H_2O = Q_3$$

1) Systematische Durchführung thermochem. Unters. Stuttgart 1906 pag. 15. Ook in de Engelsche Uitgave, Thermochemistry, London 1908. Blz. 51. Men lette er op, dat THOMSEN het atoomgewicht van Kadmium op 112.0 stelt. Hier rekenen wij met 112.4, terwijl Cl = 35,45 is gesteld, evenals bij THOMSEN.

2) Journ. Chem. Soc. **51**, 75 (1887).

3) Deze Verslagen **35**, 739 (1917).

4) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 62 (1900).

5) Deze Verslagen **35**, 739 (1917).

dan is :

$$L_2 = Q_1 + \frac{2^1/_2}{9.192-2^1/_2} Q_2 - \frac{9\,192}{9.192-2^1/_2} Q_3 . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

De grootheden Q_1, Q_2 en Q_3 moesten dus worden bepaald.

6. Alvorens tot de bespreking der kalorimetrische bepalingen over te gaan, worde hier een enkel woord over de gebruikte materialen gezegd.

Het $CdCl_2$ werd bereid door zuiver kadmium (KAHLBAUM: verontreiniging 0,05 $^0/_0$) in een platinaschaal op het waterbad in zuiver sterk zoutzuur op te lossen. De overmaat zuur verwijderde men door indamping op een oven van OSTWALD. Daarna werd het zout met alkohol gewasschen, totdat de zure reaktie geheel was verdwenen en volgde verhitting op een ringbrander tot konstant gewicht.

Het hydraat $CdCl_2 . 2^1/_2 H_2O$ werd verkregen door indampen bij 25° van eene waterige, gekoncentreerde oplossing van het aldus bereide $CdCl_2$. De kristallen werden na verwijdering der aanhangende moederloog met behulp van filtreerpapier voorloopig gedroogd, fijn gepoederd, gewasschen met alkohol en aether en daarna gedurende een uur tusschen filtreerpapier gedroogd. De analyse, uitgevoerd op de wijze, beschreven in § 9 onzer tweede mededeeling [1]), leverde als samenstelling $CdCl_2 . 2.51\ H_2O$.

7. Daar de systemen links en rechts van het gelijkteeken in verg. (2) staande, tot de samenstelling $CdCl_2 . 400\ H_2O$ werden gebracht, moesten wij allereerst de specifieke warmte van deze oplossing kennen (bij 18° C.).

a. Bepaling der spec. warmte van de oplossing $CdCl_2 . 400\ H_2O$ *bij* 18° *C.*

Aan een bepaald gewicht (A gram) der oplossing, die zich in een kalorimeter bevond, werd een zekere hoeveelheid warmte toegevoerd met behulp van een kleine elektrische gloeilamp (8 Voltlamp), die in de oplossing hangt. Men meet de temperatuurstijging $\Delta t'$, die de kalorimeter met inhoud ondergaat. De proef wordt herhaald na vervanging van de oplossing door een even groot gewicht (A) water. Beide metingen werden bij 18° C. uitgevoerd.

Is A het gewicht van de oplossing, n_1 het aantal sekunden, gedurende welke de stroom, welks intensiteit i_1 bedrage, door de lamp gaat, $\Delta t'$ de temperatuurstijging, die tengevolge hiervan optreedt, a de waterwaarde van den kalorimeter met lamp, thermometer

[1]) Deze Verslagen. **35**, 739 (1917).

en roerder, X de te bepalen spec. warmte der oplossing, C een konstante, en noemen wij de overeenkomstige grootheden bij de proef met water A, a, n, i en Δt, dan is:

$$Cni = A\Delta t + a\Delta t$$

$$Cn_1 i_1 = AX\Delta t + a\Delta t'$$

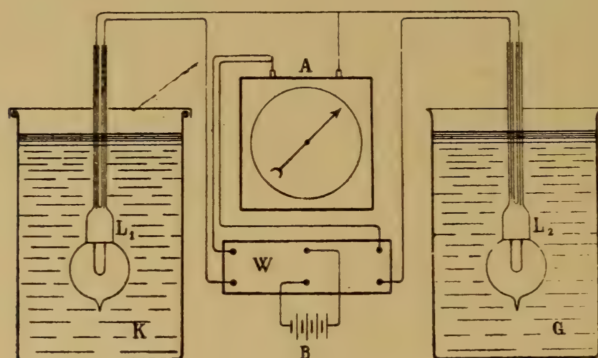
$$\frac{ni}{n_1 i_1} = \frac{A\Delta t + a\Delta t}{AX\Delta t' + a\Delta t'}$$

of

$$X = \frac{An_1 i_1 \Delta t + a(n_1 i_1 \Delta t - ni\Delta t')}{Ani\Delta t'}.$$

8. De inrichting van den kalorimeter was die, welke door W. D. HELDERMAN is beschreven [1]). De voor deze metingen gebruikte thermometer (volgens BECKMANN) was in 0°.01 verdeeld. Kaliber en graadfout waren door de Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg bepaald. Gedurende de proef werd met behulp van een elektrisch gedreven hamertje voortdurend op den thermometer geklopt.

De waterwaarde a bedroeg steeds 39.50, terwijl A in alle proeven 900.0 was.



Het schema der opstelling is in Fig. 1 gegeven. De stroom eener akkumulatorenbatterij B van 4 cellen ging naar een wip W en kon met behulp daarvan behalve door den WESTON-ampèremeter A (in 0.01 ampère verdeeld) hetzij door de 8-Volt lamp L_1 in den kalorimeter K worden geleid, hetzij door de 8-Volt lamp L_2, die in een met water gevuld bekerglas G was opgehangen. Men schakelt de wip allereerst zoodanig, dat de stroom door L_2 gaat. Is na eenigen tijd de stroomsterkte konstant geworden (tot op 0.3 %) en de gang der temperatuur (door straling) in den kalorimeter bepaald, dan leidt men den stroom (door omleggen van de wip) door L_1: op dit oogenblik wordt een „stopwatch" in gang gebracht. Gedurende den stroomdoorgang wordt de stroomsterkte (zij bedroeg ± 1 Ampère)

[1]) Dissertatie, Utrecht 1915. Blz. 49 v.v.

elke minuut op A afgelezen. Is er eene voldoende hoeveelheid warmte aan den kalorimeter toegevoerd, dan wordt de wip omgelegd, zoodat de stroom weder door L_2 gaat. Men stopt het horloge. De tijdmetingen werden tot op $^1/_{10}$ seconde uitgevoerd. Nadat men den gang van den thermometer in den kalorimeter nog heeft gevolgd, tot hij konstant geworden is, wordt de proef afgebroken.

De stralingskorrekties werden uitgevoerd volgens de methode van REGNAULT—PFAUNDLER [1]). Tabel I bevat de resultaten der proeven.

TABEL I.

Nummer der proef	Onderzochte vloeistof	Tijd in sek. n resp. n_1	Begintemp. (gekorrigeerd)	Eindtemp. (gekorrigeerd)	Δt resp. $\Delta t'$ (gekorrigeerd)	i resp. i_1 (in willekeurige eenheden)	X
I	H_2O	551.0	1.252	2.576	1.324	623	**0.980**
	Oplossing	562.0	1.234	2.602	1.368	619	
II	H_2O	561.3	1.179	2.522	1.343	623	**0.981**
	Oplossing	551.2	1.410	2.736	1.326	615	
III	H_2O	583.0	0.398	1.792	1.394	622.5	**0.977**
	Oplossing	552.2	0.540	1.890	1.350	622.0	

Als gemiddelde leveren deze bepalingen

$$X = \mathbf{0.979}.$$

Berekent men deze waarde volgens den (approximatieven) regel van BERTHELOT, die de waterwaarde van *verdunde* oplossingen gelijk stelt aan die van het daarin aanwezige water, dan vindt men $\frac{7208}{7391.3} = 0,975$.

9. Bij de bepaling der grootheden Q_1, Q_2 en Q_3 werd van dezelfde kalorimeterinrichting gebruik gemaakt, als in § 8 werd genoemd. De zouten, resp. de bij 18°.0 C. verzadigde oplossing van $CdCl_2 . 2^1/_2 H_2O$ (deze was door schudden gedurende 24 uren in een thermostaat bereid; temperatuur konstant op 0°,01) werden in dunwandige, glazen kolfjes gebracht, die men dichtsmolt. Nadat de voortgang van den thermometer in den kalorimeter konstant was geworden, werden ze verbrijzeld. De thermometer (volgens BECKMANN), die voor deze bepalingen werd gebruikt, was in 0,002° verdeeld,

[1]) Pogg. Ann. **129**, 113 (1866).

zoodat 0,0002° met behulp van een loupe konden worden geschat.

De korrekties voor kaliber- en graadwaarde waren door de Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg bepaald en werden in rekening gebracht. Op den thermometer werd gedurende de proef voortdurend geklopt met behulp van een elektrisch gedreven hamertje. Ook thans werden de stralingskorrekties met behulp der uitdrukking van REGNAULT-PFAUNDLER berekend. De hoofdperiode der proef duurde ± 10 minuten.

b. Bepaling der oploswarmte $CdCl_2 — CdCl_2 . 400 H_2O$ *bij* 18° *C.*

10. De verkregen resultaten vindt men in Tabel II vereenigd.

TABEL II. Oploswarmte van $CdCl_2$—$CdCl_2 . 400 H_2O$ bij 18° C.

Nummer der proef	$CdCl_2$ in grammen	H_2O in grammen	Begintemp. (gekorrig.)	Eindtemp. (gekorrig.)	Δt (gekorrig.)	Q_r in gram-kalorieën
1	22.339	878.17	0.2662	0.6736	0.4082	**3083**
2	23.439	921.40	0.4245	0.8330	0.4093	**3085**
3	22.610	888.80	0.0190	0.4299	0.4107	**3099**
4	23.745	933.42	0.1554	0.5648	0.4102	**3091**
5	22.706	892.57	0.0883	0.4984	0.4104	**3096**

gemiddeld: $Q_r =$ **3091** gramkalorieën.

THOMSEN geeft voor dit warmte-effekt als gemiddelde van twee bepalingen (2994 en 3031) het cijfer 3010, terwijl de *approximatieve* metingen van PICKERING (zie boven § 2) daarvoor 3211 tot 3382, gemiddeld 3300 gramkalorieën hebben geleverd.

c. Bepaling der oploswarmte $CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O — CdCl_2 . 400 H_2O$ *bij* 18° *C.*

11. De uitkomsten van dit onderzoek zijn in Tabel III samengevat. Opgemerkt worde, dat het noodzakelijk bleek, het zout uiterst fijn te poederen en de snelheid van den roerder groot te maken. De hoofdperiode der proef duurde ook thans ongeveer 10 minuten.

Volgens PICKERING's (approximatieve) bepaling, die door THOMSEN is overgenomen (zie boven § 2), zou dit warmte-effekt — 2284 gramkalorieën bedragen.

TABEL III. Oploswarmte van $CdCl_2.2^1/_2\ H_2O - CdCl_2.400\ H_2O$ bij 18° C.

Nummer der proef	$CdCl_2.2^1/_2\ H_2O$ in grammen	H_2O in grammen	Begintemp. (gekorrig.)	Eindtemp. (gekorrig.)	Δt (gekorrig.)	Q_3 in gram-kalorieën
1	26.389	827.56	0.3968	0.0104	—0.3872	**—2932**
2	28.514	894.20	0.6794	0.2892	—0.3909	**—2949**
3	27.894	874.76	0.6970	0.3074	—0.3904	**—2948**
4	27.674	867.86	1.0825	0.6937	—0.3896	**—2943**
5	27.950	876.51	0.8444	0.4565	—0.3887	**—2936**

gemiddeld $Q_3 = -$ **2942** gramkalorieën.

d. Bepaling der verdunningswarmte $CdCl_2.9.192 H_2O - CdCl_2.400\ H_2O$ *bij* 18° *C.*

12. De hoofdperiode bedroeg bij deze metingen steeds minder dan één minuut. Tabel IV bevat de resultaten.

TABEL IV. Verdunningswarmte $CdCl_2.9.192\ H_2O - CdCl_2.400\ H_2O$ bij 18° C.

Nummer der proef	Oplossing in grammen	H_2O in grammen	Begintemp. (gekorrig.)	Eindtemp. (gekorrig.)	Δt (gekorrig.)	Q_2 in gram-kalorieën
1	41.220	831.74	0.6221	0.6130	—0.0091	**—68**
2	41.858	844.61	0.7552	0.7462	—0.0090	**—68**
3	41.561	838.62	1.0352	1.0279	—0.0073	**—56**
4	41.940	846.27	0.9900	0.9820	—0.0080	**—61**
6	41.629	839.99	0.9816	0.9742	—0.0074	**—56**

gemiddeld $Q_2 = -$ **62** gramkalorieën.

Het hier gemeten warmte-effekt is zóó gering, dat de nauwkeurigheid als alleszins bevredigend kan worden beschouwd.

13. Voeren wij de voor Q_1, Q_2 en Q_3 gevonden waarden in onze vergelijking (3) in, dan vinden wij:

$$L_2 = 3091 - \frac{2^1/_2}{9.192 - 2^1/_2} 62 + \frac{9.192}{9.192 - 2^1/_2} 2942$$

of:

$$L_2 = 3091 - 23 + 4041$$

$$L_2 = + \mathbf{7109} \text{ gramkalorieën}$$

terwijl LIPSCOMB en HULETT daarvoor de waarde + 6150 hebben in rekening gebracht.

14. Ter berekening der chemische energie van de cel ontbreekt nu nog het verschil der vormingswarmten van $CdCl_2$ en HgCl. Brengt men daarvoor voorloopig de waarden in rekening, die in § 5 onzer eerste mededeeling zijn gegeven (93240—62650 = 30590 gramkalorieën) en gebruikt verder de betrouwbare waarde, door HULETT gevonden, voor het warmte-effekt, dat intreedt, wanneer een gramatoom Cd aan het 10 gew. $^0/_0$ amalgaam wordt onttrokken (—5680 gramkalorieën), dan vindt men voor de chemische energie der cel bij 18° C., berekend uit kalorische cijfers:

30590 + 7109—5680 = **32019** gramkalorieën,

terwijl de elektrische metingen (zie § 4 onzer eerste mededeeling) daarvoor leveren: **31854** gramkalorieën.

Het verschil bedraagt slechts 165 gramkalorieën, eene afwijking, die bij de onzekerheid der cijfers voor de vormingswarmten van $CdCl_2$ en HgCl alleszins verklaarbaar is.

Van eene overeenstemming, zooals die uit de berekening van LIPSCOMB en HULETT zou volgen: 30047 gramkalorieën uit elektrische metingen, 30036 gramkalorieën uit kalorische bepalingen, is dus niet sprake, daar deze cijfers beide foutief zijn.

SAMENVATTING.

Nadat was aangetoond, dat de tot dusverre in de literatuur opgegeven waarden voor de oploswarmte van $CdCl_2$ en van $CdCl_2 . 2^1/_2 H_2O$ onjuist zijn, werd met behulp der daarvoor nieuw bepaalde waarden, zoomede met die, welke voor de verdunningswarmte $CdCl_2 . 9.192 H_2O$ — $CdCl_2 . 400 H_2O$ werd vastgesteld, de chemische energie van het kalomel-normaalelement van LIPSCOMB en HULETT bij 18°.0 C. bepaald, die 1900 gramkalorieën afwijkt van het door L. en H. gevonden cijfer, daarentegen overeenstemt met het kalorisch cijfer, uit de elektrische metingen (van LIPSCOMB en HULETT) berekend.

Utrecht, September 1917. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

Scheikunde. — De Heer BÖESEKEN biedt een mededeeling aan van de Heeren W. REINDERS en L. HAMBURGER over: *„Ultramicroscopisch onderzoek van zeer dunne metaalneerslagen door verdamping in hoog vacuum verkregen"*. II.

(Mede aangeboden door den Heer ERNST COHEN).

Inleiding.

§ 1. In een vroegere mededeeling [1]) hebben wij de resultaten vermeld van het ultramicroscopisch onderzoek van de uiterst dunne laagjes keukenzout, zilver, goud en wolfraam, die zich bij verdamping in een hoog vacuum of door kathodeverstuiving tegen den glaswand afzetten.

Daarbij bleek, dat het heldere sublimaat van natriumchloride optisch leeg was en beschouwd moet worden als van een stof, die in den amorf-glasachtigen toestand verkeert. Deze toestand is metastabiel. Verwarming of inwerking van vochtige lucht doet weldra een opalescentie optreden, die veroorzaakt wordt door het ontstaan van kleine kristallen, waarvan de groei onder het ultramicroscoop kon worden vervolgd.

Van de metalen gaf ook wolfraam een soortgelijk neerslag als NaCl; zelfs wanneer zooveel van het metaal gesublimeerd was, dat het glas een vrij donkere tint had aangenomen, was ook met de sterkste verlichting geenerlei structuur waar te nemen. Goud en vooral zilver echter vormden een fraai gekleurd en duidelijk heterogeen neerslag, dat zich onder het microscoop voordeed als een mozaïek van kleine verschillend getinte deeltjes. Met de dikte van het neerslag verandert de kleur en werd de heterogeniteit duidelijker.

Evenals het zoutneerslag was ook zilverneerslag uitermate gevoelig voor den invloed van verhoogde temperatuur en vochtige lucht, welke direkt een verandering in de kleur veroorzaakten. Om dus het neerslag in zijn oorspronkelijken vorm te kunnen waarnemen, moet het beschermd worden tegen de inwerking der lucht, wat gelukte door het nog in het vacuum te bedekken met een dun laagje canadabalsem. Bij vergelijking van het niet en het wel met canadabalsem bedekte neerslag bleek, dat de inwerking van de lucht een aanmerkelijke vergroving van het neerslag tengevolge heeft en dat het oorspronkelijke, goed geconserveerde neerslag een slechts nauwelijks merkbare heterogeniteit vertoonde. Wij voegen alsnog in fig. 1 en 2

---

[1]) Deze Verslagen **25** (1916) 661.

(plaat 1) een tweetal hierop betrekking hebbende photographische opnamen bij.

De vraag deed zich nu voor of ook het zilver, evenals NaCl en wolfraam, aanvankelijk geheel structuurloos wordt afgezet en pas later door secundaire oorzaken, zooals verwarming, tot kristallisatie wordt gebracht. In verband hiermede werden proeven genomen, waarbij het sublimaat zeer langzaam gevormd en de glaswand gedurende den geheelen duur der sublimatie op de temperatuur van vloeibare lucht werd afgekoeld. Ofschoon onder deze omstandigheden de kristallisatie van het neerslag zeer sterk wordt belemmerd, kon toch niet een structuurloos neerslag worden verkregen.

Zilver gaat dus zeer gemakkelijk in den gekristalliseerden toestand over. Hoe echter gedragen zich andere metalen? Welke zijn de omstandigheden waaronder een structuurloos neerslag ontstaat en wanneer vormen zich heterogene deeltjes? Welke metalen vertoonen, evenals goud en zilver, in zeer dunne laagjes bepaalde kleuren; wordt deze eigenschap in hoofdzaak bepaald door de dikte van de laag en den dispersiteitsgraad van het metaal, onafhankelijk van den aard daarvan of moet men de oorzaak juist zoeken in dezen aard d.i. in de selectieve absorptie van het metaal zelve?

Om antwoord te krijgen op deze verschillende vragen hebben wij onze vroegere onderzoekingen voortgezet en uitgebreid en zullen de resultaten daarvan hieronder mededeelen.

Het ultramicroscopisch onderzoek.

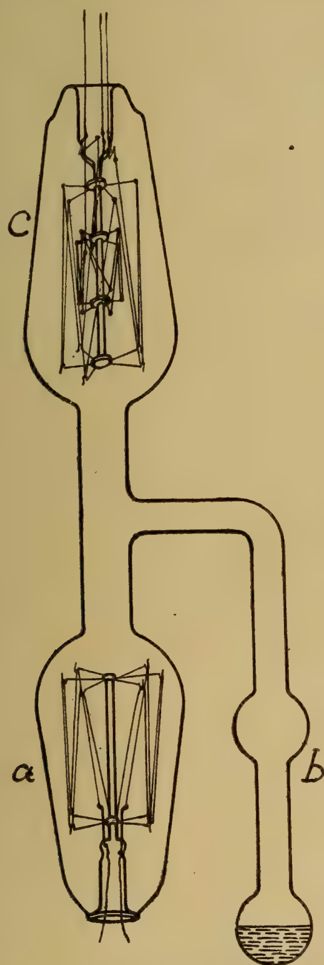
§ 2. *De apparatuur.*

De onderzochte elementen werden in den vorm van dunne draden op het gestel van een gloeilamp gewikkeld, waar ze, na zorgvuldige evacuatie van de lamp, door een electrischen stroom verhit werden en tot verdamping gebracht. In de meeste gevallen was aan de lamp verbonden een zijbuisje *b* met canadabalsem, dat te voren door voorzichtig verhitten in vacuum zoo goed mogelijk bevrijd was van de opgeloste gassen en dat gedurende het branden van de lamp in vloeibare lucht gedompeld was. Nadat zich op het glas van *c* een metaalsublimaat had gevormd, werd de canadabalsem ontdooid en voorzichtig daarover uitgespreid.

De binnenwand van het glas was — om bij het ultramicroscopisch onderzoek storing door aanwezige stofdeeltjes zoo mogelijk te vermijden — zorgvuldig schoongemaakt. Waar verder bekend is, dat sporen van restgassen op het verdampen van een metaal van grooten invloed zijn [1]) en gebleken was, dat reeds geringe hoeveel-

[1]) I. Langmuir, Trans. Amer. Inst. of Electr. Eng. 1913, 1902.

heden waterdamp den aard van het neerslag kunnen beïnvloeden, werd aan de evacuatie groote zorg besteed. Door het aanbrengen van een wolfraam-hulplamp *a*, die van tijd tot tijd op overspanning gebrand werd, konden de gassen, die na het afsmelten van de luchtpomp overbleven of opnieuw in de lamp mochten ontstaan, zoo goed mogelijk worden weggenomen [1]).



Was na de verhitting van den metaaldraad op den glaswand in *c* een sublimaat ontstaan en dit bedekt door de Canadabalsem, dan werd de lamp geopend en een scherf van den glaswand onder het ultramicroscoop waargenomen. Ter belichting werd gebezigd een Lilliputbooglamp van E. Leitz of een Philipsprojectielamp van 500 Watt, welke laatste door zijn rustig, regelmatig licht zeer aangenaam in het gebruik was. Ter concentratie van het licht diende een kardioïdcondensor. Door te zorgen, dat de dikte van den glaswand niet grooter was dan 0,6 m.M., was het mogelijk de op het glas aanwezige metaallaag juist in het brandvlak van den condensor te brengen en met het microscoop waar te nemen. Als objectief diende Zeiss' speciaalobjectief V met glycerine-immersie.

§ 3. *De onderzochte elementen.*

Onderzocht werden koolstof en de metalen *W, Mo, Pt, Fe, Ni, Au, Cu, Ag, Mg, Zn* en *Cd*. Zij werden, behalve koolstof en zink, volgens het trekproces in draadvorm gebracht. Zink werd in dien toestand verkregen, door het onder zachte verwarming door een nauwe opening in een diamant te persen. Ook van lood en tin werden zoo draden gemaakt; de dampspanning van deze metalen is echter bij temperaturen beneden hun smeltpunt zoo gering, dat daarmede geen sublimaat kon worden verkregen. Evenmin gelukte dit bij aluminium, waarbij mogelijk een dun oxydhuidje de belemmering vormt. Van telluur, antimoon, arseen en bismuth, die wel

[1]) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 105, 931 (1913).

zeer goed sublimeeren beneden hun smeltpunt, was het niet mogelijk een draad te maken. Zij konden daardoor niet onderzocht worden volgens de door ons gevolgde methode.

Het gebezigde *W*, *Mo*, *Fe*, *Cu*, *Au*, *Ag*, *Mg*, *Cd* en *Zn* kan als chemisch zuiver beschouwd worden; dit werd door analyses en door meting van den temperatuurcoëfficient van den weerstand bevestigd (bijv. bij *Au* 39,8, bij *Ag* 39,2). Voor koolstof werd de bekende kooldraadlamp-draad gebruikt. Van platina werden twee soorten gebezigd: één die uiterst zuiver was en een tweede, die iets der andere *Pt*-metalen als verontreiniging bevatte. De *Ni*-draad bevatte 99,4 °/₀ *Ni* en verder sporen *Co*, *Fe*, *Zn* en *Al*.

Bij onedele metalen is zwakke oxydatie van den draad, bijv. bij het insmelten van het gestel in het glazen omhulsel, meestal niet te vermijden. Daarom werd, als de lamp aan de pomp aangesloten was, waterstof in den ballon gelaten en de draad in deze atmospheer tot zwakke gloeiïng gebracht en vervolgens weer op de gewone wijze geëvacueerd. Bij zeer laag smeltende metalen werden bijzondere lampen-vormen aangewend, teneinde te hooge verhitting van het te onderzoeken metaal bij het insmelten in den ballon te voorkomen.

§ 4. *Zilver*.

Over dit metaal waren bij het eerste onderzoek reeds vele waarnemingen gedaan. Daarbij was opgevallen, dat, ofschoon de canadabalsem de direkte kleurverandering van het metaallaagje, die bij toetreding van lucht wordt waargenomen, zeer goed tegengaat, zij deze op den duur toch niet kan verhinderen. Hetzij dus dat zij zelf niet geheel indifferent is, hetzij dat zij de diffusie van de luchtgassen niet geheel tegengaat, zij oefent op den duur een zekeren invloed uit en het was daarom tot vaststelling van den aard van het onveranderde metaallaagje wenschelijk de waarneming met canadabalsem-afdekking te controleeren met een ander schutmiddel. Als zoodanig viel het oog op de door sublimatie gevormde zoutlaagjes, waarvan een onzer [1]) reeds bij zijne vroegere onderzoekingen had opgemerkt, dat dit een eenmaal neergeslagen wolfraamlaagje niet merkbaar verandert. Waar wij hadden waargenomen, dat het gesublimeerde zout een volkomen homogeen, optisch onoplosbaar glaslaagje vormt, konden wij verwachten, dat het niet door een eigen structuur storend op de waarnemingen van het metaal zou werken. Van de verschillende zouten had calciumfluoride [2]) wegens

---

1) L. Hamburger Chem. Weekblad **13** (1916) 535.

2) L. Hamburger en D. Lely Ned. Octrooi-aanvrage no. 6502.

W. REINDERS en L. HAMBURGER: „Ultramicroscopisch onderzoek van zeer dunne metaalneerslagen door verdamping in hoog vacuum verkregen". II.



Fig. 1.
Ultramicroscopisch beeld van *zilver* onder canadabalsem. v = 450 ×.

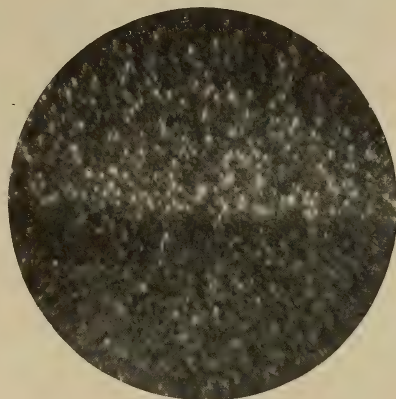


Fig. 2.
Zilver; onderhelft door canadabalsem beschermd tegen luchtinvloed, de bovenhelft niet beschermd. v = 800 ×.

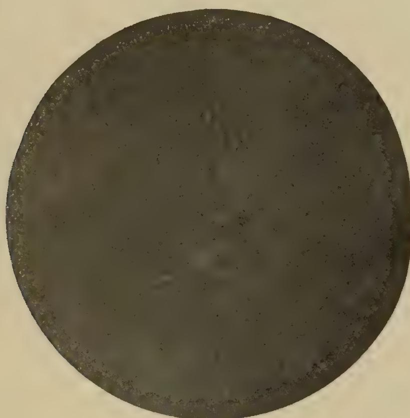


Fig. 3.
Goud. v = 450 ×.

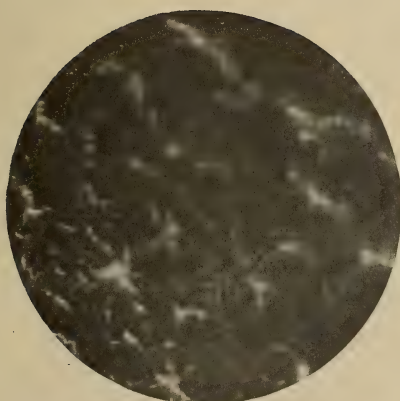


Fig. 4.
Molybdeen (in vacuo verhit). v = 800 ×.

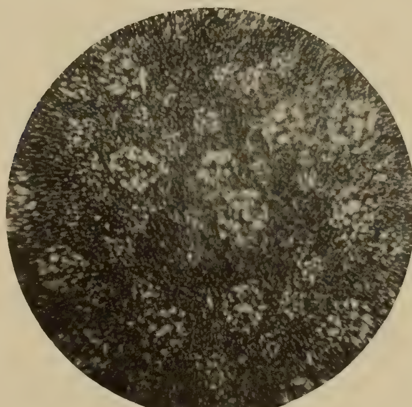


Fig. 5.
Cadmium. v = 450 ×.

zijn onoplosbaarheid in water, de voorkeur. Om nu het zoutlaagje te kunnen aanbrengen, was in de lamp *c* (fig. 1) over een tweede stel steunhaakjes W-draad met aparte toevoerdraden gewonden, die met CaF_2 bedekt werd. Door dezen draad tot gloeiing te brengen kon het zout worden gesublimeerd. Daar het zoutlaagje het onderliggende metaal niet voldoende beschermt tegen de latere inwerking van de immersie-vloeistof (glycerine) werd het op zijn beurt nog weer bedekt met een laagje canadabalsem (in het vacuum).

Onderzocht werd een neerslag, dat bij de temperatuur van vloeibare lucht op het glas was gebracht. Het gedeelte dat zoowel met CaF_2 als met canadabalsem bedekt was, bleef bij toetreden van de lucht volkomen onveranderd en vertoonde onder het microscoop een *zwak mozaïek.* Ondanks al de genomen voorzorgsmaatregelen kon dus de uitkristallisatie van het zilver niet worden tegengegaan.

Daar, waar geen tweede bedekking met canadabalsem was gekomen, veranderde het neerslag door inwerking van de immersie-vloeistof (glycerine) van kleur, (blauw $\rightarrow$ bruinrood) en was het ultramicroscopisch beeld veel rijker aan ultramicronen en de ultramicronen zelve lichtsterker. CaF_2 alléén beschermde dus niet voldoende.

Invloed van de temperatuur.

Bij onze eerste proefnemingen was al waargenomen dat een korte verhitting op betrekkelijk lage temperatuur, bijv. 260°, reeds zeer merkbare veranderingen in het zilverlaagje veroorzaakt, die zich uiten zoowel in een verandering van kleur als in een vergroving van het neerslag.

Zeer duidelijk komen deze veranderingen voor den dag, indien men het bij kamertemperatuur gevormde neerslag zeer plaatselijk gaat verhitten, door tegen den onderkant van het glas, waarop zich het neerslag bevindt, een oogenblik een gloeiend glasstaafje te drukken. In het homogeen blauwe veld teekent zich de verhitte plaats dan af als een rood vlekje, in een rood veld als geel. Deze verandering treedt zoowel op in de ongeopende geëvacueerde lamp als wanneer het zilver met de lucht in aanraking is of bedekt is met een laagje canadabalsem.

Verschuift men de glasscherf, waarop zich een dergelijk vlekje bevindt, door het gezichtsveld van het microscoop, dan blijkt, dat terwijl het niet-verhitte deel bestaat uit een mozaïek van slechts heel weinig lichtende ultramicronen, het wel-verhitte deel *een zeer helverlicht* gezichtsveld geeft. De hoofdkleur van de in het microscoop waargenomen velden is steeds complementair aan die welke met het bloote oog wordt waargenomen. Ofschoon de afstand der aparte deeltjes niet waarneembaar is veranderd, zijn de deeltjes zelve veel

sterker lichtend en schijnt het alsof ook de laag der lichtende deeltjes dikker is geworden.

De aparte ultramicronen zijn dus in grootte en wellicht ook in aantal toegenomen ten koste van een hoeveelheid zilver, die eerst onzichtbaar was.

Het zilverneerslag bestaat dus uit twee deelen: 1e. een aantal meer of minder duidelijk zichtbare ultramicronen en 2e een optisch onoplosbaar deel, dat, evenals het laagje bij NaCl, CaF_2 en W, als glasachtig-amorf kan worden beschouwd. Door de verhitting gaat dit tweede deel in het eerste over.

Waar de met het bloote oog waargenomen absorptiekleur van het neerslag bij groei daarvan verandert in de richting geel rood-blauw en bij verhitting in tegenovergestelde richting zich wijzigt, daar blijkt dus, dat deze absorptiekleur in hoofdzaak bepaald wordt door het glasachtig amorfe deel en niet door de ultramicronen.

Meer nauwkeurig werd nu nagegaan welke de laagste temperatuur was, waarbij de veranderingen optreden.

KNUDSEN [1]) geeft op, dat in het uiterlijk van het zilversublimaat geen verschil is waar te nemen of de temperatuur van den glaswand, waartegen het zich afzet, 575° is of meerdere honderden graden lager.

Wij hebben echter reeds gezien, dat verhitting op 260° een zeer merkbare verandering brengt in het bij 20° gevormde laagje.

Ook verhitting op 130° had een soortgelijken invloed. De blauwe tint veranderde in *groen-geel*.

Bij verhooging van 20° tot 80° kon bij korten verhittingsduur geen verandering worden waargenomen. Het is echter waarschijnlijk, dat deze op den duur toch zal intreden, zoodat een scherpe grens, waarboven het neerslag instabiel en waar beneden het stabiel is, niet kan worden getrokken.

Getracht werd na te gaan of de bij zeer lage temperatuur gevormde sublimaten nog verschillen van die welke bij kamertemperatuur ontstaan. Bij vroegere processen daaromtrent was slechts een negatief resultaat bereikt; bij beide temperaturen werd eenzelfde kleurenschaal doorloopen. Het was dus te verwachten, dat eventueele verschillen slechts zeer gering zouden zijn. Om deze te kunnen constateeren werd een cylindrische glasballon met rechten axialen gloeidraad gekozen, die gedurende het branden halverwege in vloeibare lucht gedompeld was. De onderhelft van het glas had dus een temperatuur van ca. —180°, de bovenhelft was op kamertemperatuur. Daar door het groote warmtegeleidingsvermogen van zilver een sterke afkoeling

---

[1]) Ann. d. Physik. (4) **50** (1916), 472.

plaats heeft bij de toevoer- en ophangdraden, moet de draad, wil hij over een voldoenden afstand gelijkmatig gloeien, vrij lang zijn. In ons geval was de lengte van den dubbeldraad 20 en de diameter van den glascylinder 5 c.M. Een zeer duidelijk verschil in de kleur van het sublimaat kon niet worden geconstateerd. In het bij —185° gevormde neerslag was de overgang ongekleurd-geel-blauw wat sneller dan in het neerslag, dat bij gewone temperatuur ontstond. In het algemeen ontbraken de meer roode tinten. De experimenteele moeilijkheden om aan den draad een volkomen gelijkmatige temperatuur-verdeeling te geven, in aanmerking nemend, mag echter aan deze verschillen niet te veel waarde gehecht worden.

§ 5. *Goud.*

De eerste kleur, die bij zeer langzame sublimatie in vacuum optreedt is rose; naarmate het neerslag dikker wordt, wordt de kleur rood, violet, blauw, tenslotte groen, en eindelijk neemt men de reflectiekleur van metallisch goud waar.

Bij toetreding van lucht verdwijnt allengs de rose tint en wordt het groen wat dieper van tint. Deze veranderingen zijn echter niet zoo sterk als bij zilver werden waargenomen. Canadabalsem in vacuum daarover heengebracht, houdt ze geheel tegen.

Ultramicroscopisch is tusschen het wèl en het niet met canadabalsem bedekte deel het verschil veel minder groot dan bij zilver. Het zeer dunne, rose gekleurde laagje is optisch onoplosbaar, de wat dikkere neerslagen vertoonen een Tindalleffect en de blauwe en groen gekleurde geven een meer of minder duidelijk mozaiek van verschillend gekleurde ultramicronen. (Zie fig. 3. Plaat I).

De canadabalsem houdt de ultramicronen in het algemeen lichtzwakker, vooral indien de sublimatie zeer langzaam plaats heeft gehad en de glaswand gedurende dien tijd op zeer lage temperatuur gehouden is. Heel vaak ziet men dan alleen het Tindalleffect met nog hier en daar verspreide lichtsterke deeltjes, die blijkens het beeld van een contrôlelamp zonder goud, grootendeels stofdeeltjes zijn.

Plaatselijke verhitting — door een warm glasstaafje tegen de onderzijde van het glas te houden — brengt evenals bij zilver een sterke verandering teweeg. Het groen-blauwe neerslag wordt rood, bij nog hoogere verhitting middenin geel met groene reflex en naar de randen rood; violet wordt rood en bij sterkere verhitting geel. In het algemeen loopt de kleur terug en wordt de lichtabsorbtie geringer.

Ultramicroscopisch is in het verhitte deel een zeer lichtsterk mozaïek ontstaan. Schuift men het object onder het microscoop vanaf het niet-verhitte deel naar een verhitte plaats, dan ziet men het

mozaïek steeds duidelijker en lichtsterker voor den dag komen. Ook op plaatsen waar aanvankelijk het neerslag optisch niet oplosbaar was, wordt door de verhitting het ultramicronenmozaïek tot ontwikkeling gebracht.

Evenals bij het zilver heeft dus ook bij het goud door de verhitting een conglomeratie plaats, een samentrekking van een aanvankelijk homogeen vlies, waarin wellicht reeds zeer kleine micronen aanwezig zijn, tot grootere deeltjes.

Verhit men een blauw-groen goudlaagje zeer sterk (door een steekvlam tegen den achterkant van het glas) dan wordt de heetste plek rood met gouden reflectiekleur, daaromheen is de kleur heel licht tot wat donkerder geel en daaromheen weer blauw. Ultramicroscopisch blijkt op deze sterk verhitte plaats niet veel meer conglomeratie te zijn gekomen. Er is nog een soortgelijk mozaïek als op de minder sterk verhitte plaatsen. Het goud is op deze plaats sterk om het glas gehecht en daar het glas ter plaatse tot week wordens toe verhit is geweest, is denkbaar, dat het goud daarin is gediffundeerd, gedeeltelijk is opgelost. Zeer diep kan deze doordringing echter niet zijn, want reeds met koud koningswater lost alles op en blijft kleurloos glas terug.

§ 6. *Platina.*

Dit vormt bij verdamping een meer of minder donker grauwzwart neerslag, zonder op het oog merkbare selectieve absorptie. Daar de immersievloeistof het neerslag van den wand los kan maken, werd het weer in vacuum bedekt met canadabalsem.

Ultramicroscopisch ziet men niets, behalve enkele zeer uiteenliggende sterk lichtende stofdeeltjes en vrij veel zwak lichtende separate deeltjes, die misschien van het platina afkomstig zijn, maar blijkens de ervaring bij goud en zilver, onmogelijk de hoofdmassa van het gesublimeerde *Pt* kunnen zijn. Slechts bij uitzondering merkt men daartusschen een zwak Tindalleffect, dat alleen op enkele plaatsen, waar tengevolge van den korteren afstand tusschen gloeidraad en wand een dikker neerslag was ontstaan, duidelijk zichtbaar is. *Het Pt-neerslag is dus optisch onoplosbaar.*

Verhit men de achterzijde van het glas met een klein steekvlammetje zeer sterk, zoodat het glas week wordt, dan wordt het grauwe neerslag op de laatste plaats geelbruin. (De verhitting geschiedde aan de lucht, terwijl het Pt slechts door een lage CaF_2 bedekt was). Daaromheen bevond zich een breede, ringvormige zône, die buitengemeen veel lichter grauw was dan het daaromheen gelegen veld van het niet-verhit platina.

Onder het ultramicroscoop bleek weer, dat de verhitting de vorming van ultramicronen had bewerkstelligd [1]).

Gaande van het sterkst verhitte deel naar het niet-verhitte werd zeer fraai de overgang: zeer sterk lichtend netwerk, zwakker lichtend netwerk, Tindalleffect, uiterst zwak of geen Tindalleffect waargenomen.

Het netwerk is op de sterk verhitte deelen niet steeds gelijkmatig. Er zijn soms meer en minder lichtende vakken, terwijl soms zelfs de ultramicronen niet meer samenhangen, maar tot duidelijk separate grootere deeltjes zijn verworden. Voor een deel hangt dit af van de plaatselijke dikte van het Pt-laagje, voor een deel ook van het feit, dat de glasondergrond tot weekwordens toe verhit is geweest.

§ 7. *Wolfraam.*

Het bij kamertemperatuur gevormde neerslag is volkomen optisch onoplosbaar en zeer bestand tegen temperatuursverhooging. Indien het vacuum goed bewaard blijft, wordt door verhitting tot 380° geen microscopisch zichtbare verandering veroorzaakt en ultramicroscopisch hoogstens een zwak Tindalleffect waargenomen. Duidelijke conglomeratie treedt pas op als door een steekvlam het glas tot zijn verweekingspunt verhit wordt. Indien in plaats van het gemakkelijk smeltende loodglas een ballon van moeilijk smeltbaar hardglas werd gebruikt, trad ook daarbij een duidelijk oplichten van het ultramicroscopisch beeld pas op, wanneer het glas tot week wordens toe verhit was geweest. De oorzaak van de conglomeratie moet dus niet in de grootere beweeglijkheid van de wolfraamdeeltjes gezocht worden, maar in een verschuiving van den ondergrond. Het ultramicroscopisch beeld was daarom ook zeer verschillend van dat bij *Au* en *Ag*. In plaats van een regelmatig mozaïek zien wij een conglomeratie met vezelige structuur, dat eenigszins doet denken aan een samengeschrompeld vlies.

§ 8. *Molybdeen.*

Evenals *W* en *Pt* vormt ook dit een ongekleurd grauw tot zwart neerslag. Ultramicroscopisch ziet men zeer veel lichtzwakke separate deeltjes, die neiging hebben zich tot kleine kransjes van 10 of 20 of tot langere rijen te vereenigen. Vooral wanneer het neerslag niet beschermd is door canadabalsem, komen deze groepeeringen sterk voor den dag, maar ook wanneer het neerslag door zorgvuldig sublimeeren in een hoog vacuum gevormd is en daarna bedekt werd met CaF_2 en canadabalsem of canadabalsem alleen, treden zij op.

[1]) Verhitting glas + CaF_2 alleen geeft geen verandering in het CaF_2.

Een aaneengesloten netwerk tusschen de aparte deeltjes is niet te zien.

Een soortgelijk beeld kwam voor den dag, wanneer de lamp gedurende den geheelen brandduur in vloeibare lucht gedompeld werd.

Werd een lamp, waarin zich een zeer donker beslag had gevormd, nog in vacuum op 380° tot 400° verhit, en daarna bedekt met canadabalsem, dan was in het veld tusschen de separate deeltjes een zeer sterk Tindalleffect merkbaar, echter nog geen zichtbaar netwerk.

Door plaatselijke verhitting tot op de verweekingstemperatuur van het glas vormde zich een sterk lichtende vezelachtige conglomeratie, maar geen netwerk. De wat minder sterk verhitte deelen, waar het glas niet gedeformeerd was, gaven weer een veld vol separate deeltjes, waartusschen een sterk Tindalleffect (zie fig. 4 Plaat I).

Molybdeen heeft dus vergeleken met wolfraam en platina, betrekkelijk groote neiging zich tot aparte deeltjes of zelfs opeenhoopingen van deeltjes te vereenigen. Dit is schijnbaar zelfs nog het geval bij de temperatuur van vloeibare lucht. Het is echter zeer waarschijnlijk, dat onder deze omstandigheden eerst een homogeen sublimaat ontstaat en de separate deeltjes zich pas bij opwarming tot kamertemperatuur, al of niet onder medewerking van canadabalsem, vormen.

Blijkens het optreden van een Tindalleffekt bij sterke verhitting, vertegenwoordigen echter de separate deeltjes niet al het molybdeen. Een overwegend deel is ook weer optisch onoplosbaar en schijnt zich ook bij sterke verhitting alleen in zeer kleine ultra-micronen te kunnen omzetten en zich niet of althans slechts voor een klein deel uit de reeds aanwezige kernen te kunnen vereenigen.

§ 8. *Nikkel.*

Dit vormt ook weer een niet-gekleurd, zwart sublimaat. Wegens gevaar van oxydatie werd ook hier het neerslag nog in vacuum bedekt met canadabalsem. Op het oog veroorzaakt dit geen verandering.

Ultramicroscopisch vertoonde een tamelijk zwart en dus reeds vrij dik neerslag, bij kamertemperatuur gevormd, een veld, dat tamelijk vol is van uiterst fijne, lichtzwakke separate deeltjes, op een enkele plek samengetrokken tot iets grootere conglomeraten, waaromheen dan de kleinere deeltjes ontbreken. Ook bij een andere lamp, die gedurende het branden in vloeibare lucht gedompeld was en waarin een vrij dik, zwart sublimaat gevormd was, gaf een soortgelijk beeld. Er bestaat geen aaneengesloten mozaïek zooals bij *Au* en *Ag*.

Bij metalen als nikkel, ijzer, molybdeen moest veel zorg aan het wegpompen van gassen besteed worden. Zij werden zorgvuldig „op de pomp uitgebrand". [1])

---

[1]) Molybdeen in een atmospheer van stikstof onder lagen druk tot verdamping

§ 10. *IJzer.*

Een door zeer langzame sublimatie (totale duur 7 à 8 uur), bij kamertemperatuur gevormd neerslag werd nog in het vacuum gedeeltelijk bedekt met canadabalsem. Ondanks het gebruik van een Wolfraam-hulplamp was het vacuum na afloop der sublimatie slechts matig goed. Bij toetreden van lucht verandert de tint van het grijszwarte neerslag niet.

In het met canadabalsem beschermde deel is bijna niets te zien, geen aaneengesloten netwerk en slechts weinig separate deeltjes. Deze laatste liggen dikwijls in kransvorm, waarbinnenin grootere deeltjes, die ten koste van de kleinere gegroeid schijnen te zijn. Daarnaast ook gaffelvormige grootere deeltjes, typische beginvormen van den kristallijnen toestand.

Eenige andere lampen, waarin op gelijke wijze een neerslag gevormd was, gaven een soortgelijk beeld: verschillende separate deeltjes maar geen mozaïek en zelfs geen Tindalleffect.

Ten slotte werd in een laatste lamp, na vorming van het sublimaat en nog in het vacuum, een enkele plaats met een steekvlam zoo hoog verhit, dat het glas naar binnen begon te buigen (450°). De tint van het neerslag werd tengevolge hiervan zeer veel lichter. Na afkoeling geopend, vertoonden de verhitte plaatsen van het neerslag onder het microscoop een *zeer fijn en lichtzwak, doch volkomen netwerk* van ultramicronen, terwijl de niet verhitte plaatsen alleen vele separate deeltjes te zien gaven. De kleur van het afgebogen licht der ultramicronen was bij gebruik van HUYGENS' oculair lichtgrijs metallisch.

Ook bij het ijzer blijkt dus het hoofddeel van het metaalneerslag aanwezig te zijn in een vorm, die optisch onoplosbaar is en door verhitting tot segregatie in ultramicronen gebracht wordt.

§ 11. *Koolstof.*

Ook koolstof gaf een zwart, ongekleurd neerslag, dat optisch onoplosbaar was.

§ 12. *Koper.*

Hierbij ontstaan weer prachtig gekleurde neerslagen, zooals wij ze bij Au en Ag waarnemen; vooral met die van Au hebben zij groote overeenkomst. De dunste laagjes zijn geelachtig rood, dan volgt rood en blauw, ten slotte blauwgroen en eindelijk treedt de reflectiekleur van metallisch koper op.

Ook het ultramicroscopisch beeld lijkt veel op dat van goud. Er

---

gebracht, geeft aanleiding tot de vorming van een „spons-achtig" neerslag (I. LANGMUIR, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2277 (1916).

zijn veel separate deeltjes met daartusschen een vrij lichtzwak, maar volkomen aaneengesloten mozaïek. Eveneens wordt bij plaatselijke verhitting het groene veld rood en treedt er de koperreflectiekleur op.

Een ander neerslag, door zeer langzame sublimatie gevormd (totaal 38 uur) en zonder bescherming van canadabalsem bekeken, vertoonde alleen de separate deeltjes en geen daartusschen liggend mozaïek. De separate deeltjes kunnen echter slechts een klein deel van het metaal zijn; het hoofddeel is dus optisch onoplosbaar.

§ 13. *Cadmium.*

Dit vertoont het verschijnsel, waarop R. Wood in een recent onderzoek [1]) reeds heeft gewezen, nl. dat de damp in zeer sterk oververzadigden toestand kan verkeeren en niet op den glaswand condenseert. Zeer frappant blijkt dit uit de volgende proef: Een cadmiumdraadlampje verdraagt een electrischen stroom van 0,30 Ampère zonder door te smelten en zonder af te zwarten. Vervolgens wordt de stroom op 0,26 Ampère verlaagd en de ballonwand plaatselijk met in vloeibare lucht gedrenkte watten aangestipt. Op die plaats ontstaat dan weldra een neerslag; alleen dáár scheiden zich nu verder de dampmoleculen af, zoodat zich na eenigen tijd een vrij dik metallisch spiegelend laagje met scherpe randen ten opzichte van den omringenden glaswand heeft gevormd. Ten slotte gaat de draad door. In het begin heeft zich dus in den ballon cadmiumdamp gevormd, die met den electrisch verhitten draad in evenwicht was, maar ten opzichte van den kouden wand sterk oververzadigd was. De tegen den glaswand botsende dampmoleculen werden dus volkomen gereflecteerd. Door plaatselijke sterke afkoeling wordt de oververzadiging opgeheven. De dampspanning daalt en het evenwicht tusschen den damp en den verhitten draad is verbroken. Het metaal sublimeert nu snel naar den kouden wand, totdat tenslotte de draad zoo dun wordt, dat hij breekt.

Niet altijd echter was de oververzadiging zoo sterk. Soms vormde zich ook bij kamertemperatuur spontaan een condensaat, dat echter zeer onregelmatig van dikte was, en op sommige plaatsen geheel ontbrak. Bij doorvallend licht is het neerslag *blauw* gekleurd, terwijl eenigszins dikke neerslagen zeer spoedig metallische reflectie vertoonen.

Een dergelijk neerslag met metallische reflectie vertoonde in het ultramicroscoop een enorm lichtsterk mozaïek van deeltjes met grooten kleurenrijkdom. De schijnbare grootte van deze deeltjes is niet veel anders dan bij zilver, dat bij kamertemperatuur is neergeslagen.

Een andere lamp, die gedurende de sublimatie in vloeibare lucht

---

[1]) Phil. Mag. (6) **32** (1916) 364.

gedompeld was, gaf een minder dik, mooi blauw neerslag, dat nog in vacuum met canadabalsem beschermd werd. Het vertoonde typische conglomeraten van kransvormig geplaatste deeltjes, in wier nabijheid het overigens met vrij groote ultramicronen bezette veld was leeggehaald (zie fig. 5 Plaat I).

Cd-damp condenseert gemakkelijker op koper en op lood dan op glas.

§ 14. *Magnesium.*

Ook dit vertoont de verschijnselen van oververzadiging, die bij cadmium werden waargenomen. De lamp werd daarom gedurende den geheelen branddduur in vloeibare lucht gedompeld. Het neerslag is sterk metallisch reflecteerend en *blauw* bij doorvallend licht. Onder het ultramicroscoop neemt men in een mozaiek van minder sterk lichtende, meerendeels geel gekleurde deeltjes, tal van grootere separaat gelegen en veel lichtsterkere deeltjes waar.

§ 15. *Zink.*

Dit metaal vertoont, evenals Cd en Mg, bij kamertemperatuur oververzadigingsverschijnselen en het neerslag werd daarom weer bij de temperatuur van vloeibare lucht gevormd. Het was blauw bij doorvallend licht. Het microscoopveld was geheel gevuld met uiterst fijne, optisch moeilijk oplosbare deeltjes, waar tusschen zich bovendien nog regelmatige kransjes van kleine conglomeraten bevonden. Het gelijkt in dit opzicht veel op cadmium.

Metingen van de electrische geleidbaarheid.

Daar aan de waarnemingen der kleur en de daaruit afgeleide conclusies omtrent veranderingen in de dunne metaallaagjes de fout kleeft van subjectiviteit en het bezwaar, dat deze veranderingen niet in cijfers kunnen worden uitgedrukt, werd getracht door het meten van de electrische geleidbaarheid meer positieve gegevens te verkrijgen. Deze metingen hebben daarbij het voordeel, dat zij ook in het vacuum kunnen worden uitgevoerd en dus in staat stellen den eventueelen invloed van het laagje CaF_2 en canadabalsem te leeren kennen. Deze wensch, om een nadere contrôle te hebben omtrent een mogelijken invloed der beschermende laagjes, was de directe aanleiding tot onderstaande geleidbaarheids-metingen Onze methode van meten was gelijk aan die, welke de Heeren S. Weber en E. Oosterhuis volgden bij hun onderzoek over het verband tusschen den electrischen weerstand en de dikte der metaallaagjes[1]). Bij de

[1]) Deze Verslagen **25** (1916) 606.

uitvoering ondervonden wij de hulp van den Heer OOSTERHUIS, dien wij daarvoor ook hier onzen dank betuigen.

Aan den binnenkant van een cilindrischen glasballon, waarin later de metaaldraad zou gloeien, werden twee of meer zilverelectroden aangebracht. Dit geschiedde door den geheelen wand eerst te verzilveren en daarna een deel van het zilver met salpeterzuur weg te nemen. De wand werd daarna zorgvuldig schoongemaakt, het gestel met den verdampingsdraad ingezet, de ballon geëvacueerd en de draad tot gloeien gebracht.

Goud.

Door verdamping in vacuo werd een sublimaat verkregen, waarvan de weerstand 119 Ohm was. Dit laagje bleek niet geheel constant te zijn. De weerstand verminderde langzaam in vacuo, sneller bij toetreden van lucht en door aanraking van glycerine en water, zooals de volgende getallen doen zien:

	in vacuo					lucht toegelaten					
tijd	0	0,5	24	48	h.	0	3	6	24	48	h.
weerstand	119	112	99	95	Ohm.	99	83	80	74,5	72,4	Ohm.

	glycerine toegelaten				water toegevoegd		
tijd	0	24	72	h.	0	24	h.
weerstand	71,8	66,4	64,7	Ohm.	60,6	58,0	Ohm.

Door bedekking van CaF_2 en Canadabalsem wordt het goudlaagje echter zeer bestendig tegen luchtinvloed, zooals de volgende proef leert.

Een staalblauw goudneerslag, gevormd terwijl de geheele lamp in vloeibare lucht gedompeld was, kreeg bij kamertemperatuur een weerstand, die eerst 250, na $1\frac{1}{2}$ uur 211, na 24 uur 194 Ohm was.

Na bedekking met CaF_2 $W = 181$ Ohm.

Na bedekking met Canadabalsem 187, 2 dagen later 189 Ω.

Na toetreding van lucht 185, 186,5 en eindelijk 187 Ohm. Door al deze bewerkingen verandert de weerstand dus niet essentieel.

Wanneer een neerslag bij de temperatuur van vloeibare lucht gevormd is en daarna op kamertemperatuur gebracht wordt, treedt een sterke niet-omkeerbare vermindering van den weerstand op. Bij bovenbeschreven lamp daalde hij van 2000 op 250 Ohm. Bij een andere lamp, die gedurende 24 uur in vloeibare lucht gehouden was en daar constant een weerstand van 40.000 Ohm had, daalde zij door verwarming op kamertemperatuur tot 6400, om in vloeibare lucht weer te stijgen tot 6800. Na verwarming op kamertemperatuur was de weerstand zeer labiel, eerst 5800, later 12.000 Ohm en den volgenden dag ∞ groot.

Zilver.

De neerslagen van zilver zijn nog minder stabiel dan die van goud.

Voorbeeld: In een lamp, gedompeld in vloeibare lucht, werd de sublimatie zoo lang voortgezet, tot de kleur van het neerslag blauwviolet was en de weerstand 1000 Ohm. Hij was echter niet constant, maar daalde langzaam; na 1 uur 835, na 7 uur 768, na 14 uur 758 Ohm. Verwarmd tot kamertemperatuur daalde hij eerst tot 161 Ohm, liep dan echter op en was na 2 dagen ∞ groot.[1]) Opnieuw werd nu bij kamertemperatuur gesublimeerd tot de weerstand 14.800 was en in 2 uur tijds niet merkbaar veranderde. Bedekt met een sublimaat van CaF_2 daalde hij tot ongeveer 11.000 Ohm, om na 1 dag weer te stijgen tot 15.880. Door overgieten met canadabalsem werd hij 13.520, na 2 uur 20.620, steeg daarna door bijzondere omstandigheden [2]) tot 120.000 en na 24 uur tot 159.000. Het vacuum werd nu verbroken en lucht in de lamp gelaten. De weerstand steeg iets, tot 165.000, om daarna echter langzaam op te loopen, zoodat hij na 3 uur 185.000 en na 5 dagen 335.000 Ohm was.

De conclusie uit deze metingen te trekken is ten eerste deze, dat de zilverlaagjes zeer instabiel zijn en ten tweede, dat zij door het aanbrengen van een bescherming van CaF_2 en van canadabalsem niet essentieel veranderen, terwijl deze lagen, in den beginne althans, een zeer goede beschutting geven tegen de inwerking van lucht.

Platina.

Dunne laagjes van dit metaal zijn veel stabieler dan die van Au en Ag.

Een neerslag, bij de temperatuur van vloeibare lucht gevormd, had een weerstand van 872,5 Ohm, 2^u later 875,7 Ohm. Steeds houdende op ca. — 185° werd nu CaF_2 over het metaal gesublimeerd; weerstand 876,6. Hij blijft dus constant.

Door verwarming tot kamertemperatuur daalde de weerstand eerst op 673 en daarna tot een grenswaarde van ± 384 Ohm. Vervolgens werd uit een zijbuisje, dat al dien tijd op — 183° gehouden was, na ontdooiïng canadabalsem over het neerslag gebracht. De weerstand blijft 386 Ohm en heeft na 24 uur nog dezelfde waarde.

Bij het verbreken van het vacuum en toetreden van lucht daalde de weerstand plotseling tot 360, om verder constant te blijven. Deze daling kan nog hieraan geweten worden, dat een gedeelte van het metaal niet met canadabalsem bedekt was en daar dus de (vochtige) lucht invloed kan hebben gehad.

Wolfraam.

Dit metaal geeft de meest constante laagjes. Een neerslag, bij

[1]) De kleur van het zilver-sublimaat scheen veel lichter geworden te zijn.

[2]) Waarschijnlijk doordat in hetzelfde lokaal TESLA-ontladingen plaats hadden; zie o.a. J. CLAY. (Deze Verslagen **19** (1911) 718).

de temperatuur van vloeibare lucht gevormd en daarop gehouden, had een weerstand van 5330 Ohm, die na eenige uren daalde tot 5310, maar daarna 10 uur constant bleef.

Op kamertemperatuur gebracht, daalde de weerstand tot 300 Ohm; weer in vloeibare lucht 3618; op kamertemperatuur 2662, na 24 uur 2627. De weerstandsveranderingen, door temperatuurswijzigingen veroorzaakt, zijn dus ook hier niet-omkeerbaar, maar de afwijkingen zijn lang niet zoo groot als bij de vorige metalen.

Na het aanbrengen van een laagje CaF_2 2110 Ohm (constant).

Na bedekken met canadabalsem 2282.

Na verbreken van het vacuum en luchttoetreding 2297, 24 uur later 3100, 120 uur later 12.000 Ohm.

Praktisch wordt dus het metaal door de beide beschuttende laagjes CaF_2 en canadabalsem volkomen tegen luchtinvloed beschermd, althans in den eersten tijd. Op den langen duur loopt de weerstand, waarschijnlijk door oxydatie, weer op. [1])

In het algemeen leeren de weerstandsmetingen dus, dat een laagje CaF_2 en canadabalsem het onderliggende metaal niet veranderen en dat zij een zeer goede beschutting geven tegen atmosferischen invloed. Bij onze ultramicroscopische waarnemingen zullen wij dus het bij kamertemperatuur gesublimeerde metaallaagje in zijn onveranderden vorm hebben gezien.

De bij de temperatuur van vloeibare lucht gevormde neerslagen ondergaan bij verwarming op kamertemperatuur een niet-omkeerbare weerstandsverandering, die vooral bij Ag en Au zeer groot is. Ofschoon hiervoor tal van oorzaken te bedenken zijn, is het niet onmogelijk dat zij moet worden toegeschreven aan een verandering in de fijnere structuur van het neerslag, zoodat wij in het ultramicroscoop bij kamertemperatuur iets anders waarnemen dan oorspronkelijk bij ca. $-180°$ is gevormd.

Samenvatting en bespreking der resultaten.

A. Structuur der neerslagen.

Vergelijken wij de verschillende door ons onderzochte elementen met elkaar, dan valt op, dat de hoogsmeltende elementen W, C, Mo, Pt, Ni, Fe bij kamertemperatuur in vacuo [2]) op den glaswand con-

[1]) Terloops zij opgemerkt, dat, ook in het geval dat de ballonwand in vloeibare lucht gedompeld is, het op de zilver-contactplaatsen bij de verdamping van het wolfraam-gloeilichaam zich afzettend wolfraam, met het zilver een bronsbruin product vormt, hetgeen een aanwijzing voor de vorming van een alliage is.

[2]) Werkt men niet bij voldoende vacuum en is de wand, waarop men het metaal condenseert niet op voldoend lage temperatuur gebracht, dan zullen in den regel de laagjes niet in homogenen toestand gevormd worden Bij de vele onderzoekingen over constanten van dunne metaallaagjes, beantwoordden deze niet aan den toestand, waarin degenen, die hen onderzochten, gewaand hebben, dat zij zich bevonden. Constanten van homogene metaallaagjes, welker dikte gering is ten opzichte van de golflengte van het licht, zijn dan ook o. i. nog niet goed bepaald.

denseerend, een sublimaat geven, dat òf geheel optisch niet-oplosbaar is, òf voor een overwegend deel optisch niet-oplosbaar is en voor een ander deel uit duidelijk separate deeltjes bestaat. De lager smeltende metalen met een grootere dampspanning, Au, Ag, Cu, Mg, Zn, Cd daarentegen hebben veel grootere neiging tot grovere condensatie en vormen een aangesloten netwerk van ultramicronen.

Van de eerste groep geven de hoogst smeltende elementen W, C en Pt, en ook het ijzer een optisch onoplosbaar neerslag. Van de grootere deeltjes, die daarbij nog in het gezichtsveld konden worden waargenomen, was het onzeker of zij metaaldeeltjes waren en zeer waarschijnlijk, dat het stofdeeltjes waren of onzuiverheden van den glaswand. De andere metalen dezer groep — Mo en Ni — gaven duidelijk separate deeltjes.

Van de metalen der tweede groep gaven Ag, Au en Cu een meer of minder duidelijk netwerk en daartusschen ook grootere separate deeltjes. Mg, Zn en Cd vertoonden op den glaswand bij kamertemperatuur plaatselijke condensatie en groei, tengevolge van de oververzadiging van den damp, die door reflectie tegen den glaswand op kan treden. Doch ook het bij de temperatuur van vloeibare lucht op den glaswand aangebrachte condensaat gaf, bij kamertemperatuur bekeken, een grof heterogeen beeld, waarin een (vermoedelijk bij de opwarming op kamertemperatuur ontstane) rangschikking der deeltjes te constateeren viel.

Wij kunnen dus concludeeren: *naarmate de gloeitemperatuur, noodig voor de langzame sublimatie, hooger is, naar die mate verkrijgt het gevormde sublimaat een fijnere structuur.*

De temperatuur van den glaswand, waarop zich het neerslag vormt, heeft zeer grooten invloed op den aard daarvan. Door zeer lage temperatuur worden de neerslagen van Ag, Au en Cu geheel of althans voor het grootste gedeelte niet optisch, oplosbaar, terwijl Zn, Mg en Cd als gelijkmatige neerslagen worden verkregen, die ultramicroscopisch de mozaiekstructuur vertoonen.

Door verhitting verkrijgt een reeds gevormd en optisch onoplosbaar neerslag duidelijke heterogeniteit en mozaiekstructuur. Bijzonder fraai was dit te zien bij Ag, Au, Pt, Fe en Wo. Molybdeen heeft een ietwat afwijkend gedrag, doordat de deeltjes hierin neiging hebben tot rangschikking in grootere conglomeraten, kransjes of rechte reeksen, die den indruk maken van beginnende kristallisatie.

Ook bij de lager smeltende metalen — Cd, Zn, Mg — heeft een hoogere condensatietemperatuur een vergroving der structuur tengevolge. Vergelijkt men bijv. de condensaten, die KOHLSCHÜTTER en EHLERS[1])

[1]) Z.f. Elektrochemie **18** (1913) 373.

met Zn, Cd en As verkregen met die, welke bij onze proeven ontstonden, dan blijkt dat de laatste veel en veel fijner zijn. Bij de proeven van KOHLSCHÜTTER en EHLERS werd het metaal in een geëvacueerde buis van moeilijk smeltbaar glas of kwarts in een electrischen oven eenzijdig verhit en het condensaat, dat zich in een kouder deel dezer buis afzette, onderzocht. Uit den aard der zaak is de temperatuur van den glaswand daar ter plaatse ver boven de kamertemperatuur, terwijl in onze proeven de glaswand in vloeibare lucht gekoeld werd. K. en E. kregen dan ook duidelijk separate deeltjes van 0,01 tot 0,05 mM. doorsnede, terwijl bij onze proeven de afmetingen 10 en meermalen kleiner waren. Overigens namen ook zij bij deze metalen de kransjes van grootere deelen waar, die ten koste van de kleinere, welke in de nabijheid hadden gelegen, waren gegroeid.

Met inachtnemen van den condensatietemperatuur kunnen wij dus bovengenoemde conclusie uitbreiden en haar aldus formuleeren: *Naarmate bij de temperatuur van den wand, waartegen een metaaldamp condenseert, de dampspanning van dit metaal grooter is, naar die mate is de structuur van het gevormde neerslag grover.*

De volgorde, waarin deze vergroving wordt waargenomen is deze: 1. het neerslag is optisch onoplosbaar; 2. het neerslag is grootendeels optisch onoplosbaar maar vertoont daarnaast grootere separate deeltjes; 3. in plaats van het homogene optisch onoplosbare deel treedt een aaneengesloten netwerk van meer of minder sterk lichtende ultramicronen; 4. de ultramicronen van het netwerk worden grooter en meer separaat; 5. de kleinste deeltjes zijn duidelijk separaat en vertoonen hier en daar conglomeratie, beginnende kristalstructuur of groei van enkele grootere ten koste van omliggende kleinere.

Toetsen wij thans aan onze experimenten de beschouwingen van KNUDSEN [1]) en LANGMUIR [2]) over de condensatie en reflectie van metaaldampen. KNUDSEN neemt aan, dat reflectie van metaaldamp tegen den glaswand alleen boven een zekere kritische temperatuur mogelijk is en dat daar beneden de aanbotsende moleculen niet meer worden teruggekaatst, maar blijven hechten op de plaats waar zij den glaswand treffen.

Onze waarnemingen omtrent den invloed van verhitting op reeds gevormde neerslagen doen zien, dat deze opvatting niet juist kan zijn. Ver beneden het door KNUDSEN aangenomen kritische punt hebben de deeltjes in een zeer dun laagje een zeer merkbare beweeg-

---

1) Ann. der Physik. (4) **50** (1916) 472.

2) Journ. Amer. Chem. Soc. **38** (1916) 2221.

lijkheid, die hen in staat stellen zich tot optisch waarneembare ultramicronen te agglomereeren (proeven bij zilver). Er moet dus verschil gemaakt worden tusschen reflectie tegen den glaswand en beweeglijkheid van de deeltjes in het zeer dunne metaallaagje. De laatste blijft bij veel lagere temperatuur bestaan dan de eerste.

Ook LANGMUIR (l.c. 2253) merkt op, dat bij irreversible sublimatie, waarbij dus de glaswand een zoo lage temperatuur heeft, dat geen merkbare verdamping mogelijk is, in het neerslag toch nog een sintering- of kristallisatieproces kan plaats hebben.

LANGMUIR (l.c. 2250) beschouwt de botsingen van metaaldamp-moleculen tegen vaste lichamen als bijv. glas geheel niet-elastisch en onderstelt uit dien hoofde zuivere reflectie van metaaldamp tegen den glaswand als een uitzondering. De proeven omtrent de oververzadiging van Cd, Mg, en Zn-damp toonen echter, dat een dergelijke reflectie zeer goed mogelijk is en zelfs tot groote oververzadiging van den metaaldamp aanleiding kan geven.

B. Kleur der metaalneerslagen.

W, Mo, C, Fe, Fi, Pt geven ongekleurde neerslagen; de andere metalen geven een gekleurd laagje, dat vooral bij Ag, Au en Cu op grooten kleurenrijkdom kan bogen.

Met de *structuur* van het metaallaagje hangt dit kleurend vermogen niet direct samen. Eenerzijds toch vertoonen Au, Ag en Cu zoowel in hunne bij kamertemperatuur gevormde neerslagen met mozaiekstructuur als in de structuurlooze neerslagen, die bij vloeibare luchttemperatuur ontstonden, dezelfde kleuren en kleurenvolgorde, anderzijds treedt een kleuring bij Pt, W, Fe niet op, wanneer het structuurlooze neerslag dezer plaatselijke verhitting tot mozaiekstructuur wordt gebracht.

Het vermogen om kleuren te vertoonen is dus een individueele eigenschap van het metaal en wordt bepaald door de selectieve absorbtie door de atomen.

Wij stellen het op prijs ook op deze plaats den Heer R. D'HOLLANDER dank te zeggen voor zijn goede diensten bij de voorbereiding van verschillende der veel zorg vereischende proeven bewezen.

Delft, Anorg. en Phys.-Chem. Laboratorium der Technische Hoogeschool.

Eindhoven, Lab. der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.

Natuurkunde. — De Heer HAGA doet, namens Mej. H. J. FOLMER en Dr. A. H. BLAAUW, eene mededeeling: *„Onderzoekingen over de radioactiviteit van het Meertje te Rockanje”*.

§ 1. *Inleiding.*

In eene verhandeling over het Meertje van Rockanje [1]) heb ik meegedeeld, dat een onderzoek naar de radioactiviteit van de door mij verzamelde monsters in deskundige handen was. Nadat dit onderzoek, door Mej. H. J. FOLMER in het Natuurkundig Laboratorium te Groningen uitgevoerd, tot vaste resultaten heeft geleid, wenschen wij die uitkomsten te publiceeren. Daarbij zal ik beginnen met in het kort uiteen te zetten, uit welke overweging dit onderzoek toch zoo uitvoerig is opgezet en uitgewerkt.

Toen ik in Juli 1915 een onderzoek ging instellen naar de flora en wordingsgeschiedenis van het Rockanjer Meertje kwam ik in kennis met het onderzoek van Dr. E. BÜCHNER, waarbij deze in 1913 een verrassend sterke radioactiviteit van den Rockanjer modder had gevonden volgens zijne publicatie in het Chemisch Weekblad [2]).

Vervolgens deed Dr. B. G. ESCHER in October 1915 voor het Geologisch-Mijnbouwkundig Genootschap mededeeling van een in April 1914 door hem uitgebracht rapport [3]). Daarbij onderscheidde ESCHER in den Rockanjer modder organische en minerale bestanddeelen en maakte de onderstelling, dat de minerale bestanddeelen, en daarmee ook de radioactieve stof uit de duinen daarin gewaaid zouden zijn. In bedoelde vergadering en in de bovengenoemde verhandeling heb ik er reeds op gewezen, dat de overgroote massa van de minerale stof niets anders is dan in zout en brak water als fijn slib bezonken en met veel organische resten gemengde klei.

Indien dus die modder zoo sterk radioactief was, zou de kans veel grooter zijn, dat radioactieve deelen als slib door de rivieren uit Midden-Europeesche gebergten daar waren aangevoerd, dan dat zij juist behoorden tot de geringe hoeveelheid stof, die ook wel door den wind uit de duinen in het Meertje terechtkomt. Maar daar het zeer wel mogelijk moest zijn door radioactiviteits-metingen van

1) A. H. BLAAUW (1917) Verhand. Kon. Acad. van Wet. Amst. 2e Sectie XIX N⁰. 3.
2) E. H. BÜCHNER (1913) Chem. Weekbl. Dl. 10 N⁰. 35.
3) B. G. ESCHER (1915) Versl. Geol. Mijnb. Gen. Geol. Sectie Dl. 2.

bodemmonsters uit te maken of de in dien bodem aanwezige radio-actieve stof van de zijde der duinen, dan wel van den kant der slib-aanvoerende rivieren kwam, heb ik gemeend dat deze geologisch zoo belangrijke vraag proefondervindelijk moest worden uitgemaakt.

Daartoe heb ik een groot aantal monsters verzameld, zooals hier onder zal vermeld worden. Nadat Dr. BÜCHNER op mijn schrijven mij bericht had, dat het niet in zijne bedoeling lag zijn vroeger onderzoek zelf nog voort te zetten, verheugde het mij, dat Mej. FOLMER te Groningen bereid was deze onderzoekingen op zich te nemen. Deze mededeeling is dan ook in hoofdzaak resultaat van het te Groningen door haar verrichte onderzoek.

In de eerste plaats werden de monsters 2, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 17, 20, 23 uit de te Rockanje verrichte boring voor onderzoek bestemd. Daaruit zou kunnen blijken, in welke laag de activiteit het sterkste is, nadat de geologische gesteldheid van die lagen en de omstandigheden, waaronder deze zijn afgezet, reeds vroeger uitvoerig besproken waren. De monsters 20 en 23 betreffen echter lagen, die lang voor de wording van het Meertje en van Voorne reeds waren ontstaan [1]). Deze monsters worden genoemd „*Boring* 2, 4 enz."

Vervolgens werden daaraan toegevoegd:

R. Genomen 25 M. ten N.O. van de Rots op 40 c.M. diepte, bestaande uit bruine, geheel organische modder met wat kwarts-korreltjes er door van hoogstens 150—300 μ lengte.

A. Genomen van den bodem van het water, dat tegen den Noorddijk staat, achter het Windgat, waar vroeger doorbraken uit het N.W. voorkwamen [2]).

B. Genomen van den bodem van een sloot, dicht bij den Molendijk in den Strijpe-polder, om na te gaan of de modder op kleinen afstand van het Meertje nog sterk actief is.

C. Zand, genomen van de duinen, die het dichtst bij het Meertje liggen (plm. 800 M. afstand), ongeveer waar vroeger het Swijn lag.

D. Lichtgrijze klei, genomen 25 c.M. onder het maaiveld in den Drenkeling, achter den Vleerdamschen Dijk op de hoogte van het Meertje.

M. Versch bezonken slib, uit de Maas te Grave, mij welwillend bezorgd door den Heer J. DEN DOOP aldaar.

W. Versch bezonken slib uit de Waal te Nijmegen, door vriendelijke bemiddeling van Dr. P. TESCH, mij toegezonden.

---

[1]) Zie Verhandeling blz. 50—55.

[2]) Zie Verhand. blz. 90—93.

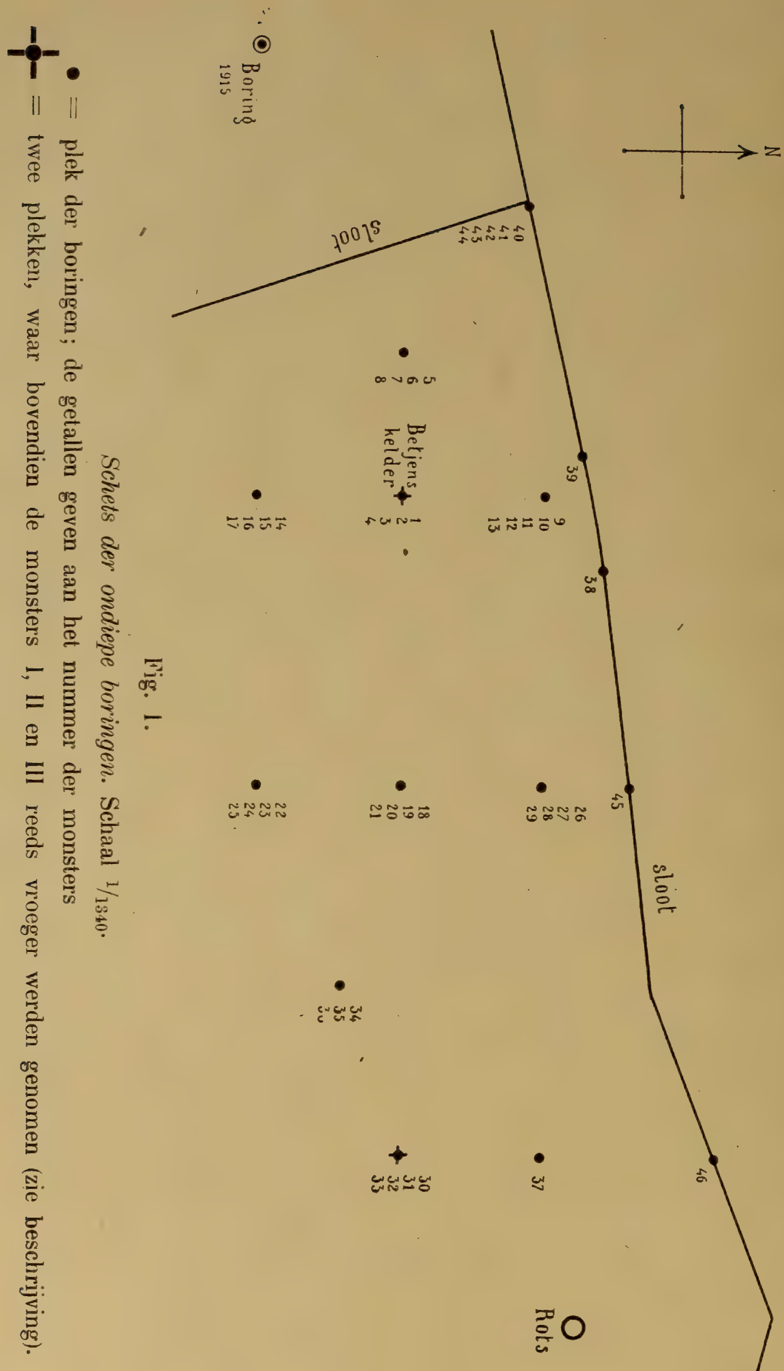


Fig. 1.

Schets der ondiepe boringen. Schaal $^1/_{1340}$.

● = plek der boringen; de getallen geven aan het nummer der monsters

✚ = twee plekken, waar bovendien de monsters I, II en III reeds vroeger werden genomen (zie beschrijving).

Deze 7 monsters dienden ter vergelijking:

1°. van den modder van het Meertje met dien van den omtrek,

2°. van den Rockanjer modder met naburig duinzand en met

slib van Maas en Waal, afkomstig dus uit Maas- en Rijngebied.

Door Mej. FOLMER werden hieraan toegevoegd *ter vergelijking* aarde uit den tuin van het laboratorium te Groningen, en Fango van Battaglia en van eene onbekende vindplaats.

Nadat deze serie was onderzocht bleek het om redenen, die hieronder vermeld worden, noodig het aantal monsters uit te breiden. Eerst was de Heer TROUW te Rockanje zoo welwillend ons een drie-tal monsters te zenden, door hem genomen op dezelfde plekken, waarvan de in 1913 door BÜCHNER zoo radioactief bevonden monsters verzameld waren. Deze monsters worden genoemd:

I. (plm. 50 M. ten Z.W. van de Rots op 150 c.M. diepte).

II. (Z.-O.-hoek Betjens Kelder 60 c.M. diep).

III. (ibidem 150 c.M. diep).

Ten slotte moesten wij er toe overgaan nog eens eene reeks monsters te verzamelen over het geheele terrein verspreid en op verschillende diepte. Daartoe heb ik de verzamelplekken zoo gekozen, dat ze geheel omvatten het terrein der plaatsen, waar tot dusver stalen waren genomen, waarvan de sterke radioactiviteit door radiogrammen of emanatie-onderzoek zou gebleken zijn (zie fig. 1). Zij werden verzameld 1°. op tien plekken op en om die plaatsen, waar de radioactieve monsters in 1913 werden verzameld (zie boven) en bovendien op 5 plekken uit den bodem van de sloot, die het terrein van het Meertje en Betjenskelder aan de Noordzijde begrenst.

Op deze 15 plekken werden 46 monsters verzameld op verschillende diepten varieerend tusschen 30, 60, 90, 120, 150 en 180 cM. Wij hebben deze stalen genomen met een 2 M. lange *handboor* bestaande uit eene buis van gegalvaniseerd ijzer. Met het spitse eindstuk kan deze boor door klei- en veenlagen geduwd worden. Onderaan zit een doos in den vorm van een hollen cylinder, op welks afgeplatte zijde een schuif zit. Deze schuif kan worden opengetrokken door een dunne stang, die door de ijzeren buis naar boven loopt, en die dus daar kan worden opengetrokken en met eene schroef vastgezet, nadat de boor op de gewenschte diepte is gebracht. Met de kruk boven aan de buis wordt het geheel een paar slagen omgedraaid, de schuifstang losgeschroefd, de schuif dicht geschoven en weer vastgezet en het geheel omhoog getrokken. Wij waren op deze wijze volkomen zeker slechts modder van de gewenschte diepte op te halen. Deze stalen werden door Mej. FOLMER in blikken doosjes verpakt, afgesloten met isolatie-band, mee naar Groningen genomen en dadelijk onderzocht.

Aan deze monsters werden eindelijk nog toegevoegd een paar stalen waarvan de activiteit door radiogrammen zou gebleken zijn

en nog twee monsters 1°. zwavelbacteriëndrab, 2°. zeer natte modder uit de sloot, die het meertje begrenst.

Al de genoemde monsters zijn onderzocht door Mej. FOLMER, die hieronder hare werkwijze en resultaten nader beschrijft.

§ 2. *Metingen.*

De onderzoekingen, waarvan in de inleiding door Dr. BLAAUW de wenschelijkheid werd betoogd, en die in verband met de ervaring, opgedaan tijdens den gang van het experiment, zich telkens uitbreidden, zijn hoofdzakelijk tot de twee volgende rubrieken terug te brengen:

I. Hiertoe behoort het onderzoek, gaande over (zie inleiding): de twaalf boringsmonsters, de zeven vergelijkingsmonsters, de stalen I, II en III, de Fango van Battaglia, reeds lang als radioactief bekend staande, en tenslotte over het monster tuinaarde. Al deze modderstalen werden volgens de „emanatie-methode” onderzocht, waarover nog nadere bijzonderheden hieronder zullen volgen.

II. In tegenstelling met de vorige werd voor de tweede reeks van proefnemingen de ook hieronder nog nader aangegeven „directe” meetmethode toegepast, waarbij niet de emanatie verkregen uit den modder, maar deze *zelve* op radioactiviteit werd onderzocht. Deze tweede reeks proefnemingen strekte zich hoofdzakelijk uit over het 48 tal modderstalen (zie inleiding), die dus allen genomen zijn van en uit den omtrek van Betjenskelder.

Eene nadere beschouwing van het onderzoek I en II moge de beweegreden voor deze beide op zoo verschillende tijden verrichte reeksen van proefnemingen, evenals voor de verschillende keuze der methoden van onderzoek aan het licht doen treden.

Rubriek I.

Beschrijving van het onderzoek volgens de „Emanatiemethode”:

Hierbij bestaat het eerste meest bewerkelijke deel uit het in oplossing brengen van de verschillende monsters, waarvoor ik de methode bezigde, gelijk deze door verschillende onderzoekers in algemeene trekken is aangegeven.[1] Van de stoffen werden na droging onder geringe verwarming 150 gram afgewogen, geheel fijn gezeefd, en 5 minuten lang krachtig geschud; vervolgens werden hiervan 5 gram afgewogen en voorzichtig gegloeid; de rest werd na weging met zoutzuur uitgetrokken, waarvoor het daartoe gebezigde zuur vooraf boven chemisch zuiver keukenzout werd gedistilleerd. Na deze behan-

[1] Zie o.a. hiervoor: B. B. BOLTWOOD, Phil. Mag. 1905. J. JOLY, Radioactivity and Geology, 1910. E. H. BÜCHNER, Chem. Weekbl. 1913.

deling werd gefiltreerd, waardoor een gedeelte van de te maken oplossing, n.l. van „de zure oplossing" was verkregen. Het filter werd verbrand, de asch met het gedroogde neerslag in een platina-kroes vermengd met 5 gram $Na_2\ CO_3$ en 5 gram $K_2\ CO_3$ [1]). De samensmelting van dit mengsel vond plaats in een electrisch oventje, dat daartoe minstens drie uur lang tot ongeveer 800 graden werd verhit. Daarop werd de smelt met water uitgetrokken en zoodanig gefiltreerd, dat eene volkomen heldere alkalische oplossing werd verkregen. De rest werd in sterk zoutzuur opgelost en gevoegd bij de eerst verkregene zure oplossing, terwijl de alkalische oplossing afzonderlijk werd bewaard. Zoo echter niet alles volkomen in oplossing ging, werd opnieuw gefiltreerd, de neerslag met slechts een weinig carbonaat samengesmolten en deze weer geheel als boven behandeld; ten slotte werden deze zure en alkalische oplossingen afzonderlijk met de eerst bereide tezamen gevoegd. De verkregene oplossingen, dus van elk monster eene zure en eene alkalische, werden in literkolven van Jenaglas luchtdicht afgesloten en weggezet, ten einde het emanatie-evenwicht af te wachten, dat na 50 dagen nagenoeg volkomen is. Ook na dezen tijd nog bevonden de oplossingen zich in geheel helderen toestand, waardoor de kans voor een geoccludeerd worden van de gevormde emanatie in een gelatineus kiezelzuur-neerslag niet aanwezig was.

Als tweede deel van het onderzoek volgde daarop het uitdrijven van de emanatie, hetgeen geschiedde met behulp van eene inrichting waarmee de verschillende oplossingen werden aan den kook gebracht, en waaruit dientengevolge de emanatie zich kon ontwikkelen. Deze met de tevens ontsnapte gassen — de damp werd door een koeler gecondenseerd — werden opgevangen in een reservoir boven verzadigde keukenzout-oplossing. Van hieruit werd de emanatie overgevoerd in eene flesch, in verbinding staande met eene tweede, teneinde het inzuigen van het gas mogelijk te maken; daarna werden alle buizen nog met lucht nagespoeld en eindelijk de kraan van de flesch gesloten. De emanatie, die zich hierin weer boven verzadigde keukenzout-oplossing bevond, was dan gereed om electrisch te worden onderzocht.

Hierop volgde dan de derde en laatste phase van het onderzoek, n.l. het meten van den ionisatiestroom, veroorzaakt door de bovenverkregen emanatie. Voor deze electrische metingen, alsook voor die, volgens de „directe methode" werd door mij de electrometer gebezigd, waarvan het principe in 1914 [2]) is gepubliceerd,

[1]) Door Kahlbaum geleverd „pro analyse" met „Garantieschein."

[2]) Kon. Akad. v. Wet. Amst. Juniverslag 1914.

terwijl de beschrijving van den toestel in een tweede stuk volgde. [1]
De methode van meting richtte ik aldus in:

Alvorens de oplossing aan den kook te brengen werd den electrometer een bepaalde, niet al te gevoelige ladingstoestand meegedeeld, en wel: $a + 12$ Volt, b 0 Volt, c ruim $- 4$ Volt; de ionisatiecilinder werd tot $+ 80$ Volt geladen [2]. Daarmee werd dan eenige keeren de natuurlijke ionisatie in den meetcilinder nagegaan. Hiertoe werd de tijd bepaald, dat telkens 10 schaaldeelen zich onder den kruisdraad door verplaatsten, totdat totaal 100 schaaldeelen werden doorloopen; dit geschiedde ten einde de natuurlijke ionisatie bij de meting van de monsters in rekening te kunnen brengen. Vervolgens werd de ionisatie-ruimte van den toestel leeggepompt, waartoe met voordeel gebruik werd gemaakt van de nieuwe zuigerpomp van GAEDE; met deze was het mogelijk om de ruimte van den meetcilinder, inhoud pl.m. 1 liter, met de onmisbare toevoerslangen, manometerruimte, tot op twee m.M. kwikdruk leeg te pompen. De in de flesch aanwezige emanatie werd nu, na geleid te zijn door droogbuizen met chloorcalcium, phosphorpentoxyd en een buisje met watten, in den geëvacueerden toestel overgevoerd. Nadat het evenwicht van de emanatie met de omzettingsproducten, radium *A*, *B*. *C*., was afgewacht, dus na ongeveer 3—4 uur, vond de eigenlijke meting als volgt plaats: de tijd werd bepaald, waarin het beeld van de schaal zich onder den kruisdraad door verplaatste, maar nu, in tegenstelling met de zooeven genoemde bepalingen, over 150 schaaldeelen; daar deze meting voor een weinig actief monster slechts enkele minuten duurde, ook de vorige n.l. die van de natuurlijke ionisatie betrekkelijk korten tijd vorderde, zoo was het voordeel verkregen, door de meting enkele keeren te herhalen, als gemiddelde eene juistere eindwaarde in rekening te kunnen brengen. Daarmede was de eigenlijke bepaling geëindigd en kon de radioactiviteit van de stof worden berekend door eene soortgelijke proef te nemen met eene normaaloplossing van radium. De laatste was door mij verkregen uit eene hoeveelheid radiumbariumbromide, geleverd door de firma DE HAEN, te Hannover, die volgens opgave 0.0126 m.gram radium bevatte. Deze hoeveelheid zout werd opgelost en de verkregen oplossing zoodanig verdund, dat ten slotte in een literkolf 1.25×10^{-10} gram radium zich bevond.

Hieronder volgt als toelichting eene berekening voor een van de onderzochte monsters, n.l. N°. I uit Betjenskelder.

---

[1]) Kon. Akad. v. Wet. Amst. Septemberverslag 1917.

[2]) Kon. Akad. v. Wet. Amst. Juniverslag 1914.

a. Bepaling van de natuurlijke ionisatie:
Aantal seconden, telkens noodig voor 10 m.M. verplaatsing:

van schaaldeel 750 tot 700	van schaaldeel 700—650
41	40
50	42
45	57
48	49
45	52
tezamen 3 min. 49 sec.	tezamen 4 min.

ditzelfde nog eens herhaald:

750—700	700—650
38	44
40	53
48	43
44	46
41	53
tezamen 3 min. 31 sec.	tezamen 3 min. 59 sec.

b. Bepaling van de ionisatie met de emanatie van N°. I in den toestel, na intreding van evenwicht van deze met hare omzettingsproducten:

1. tijd, noodig voor de verplaatsing van 750—700 : 2 min. 2 sec.
   ,, ,, ,, ,, ,, ,, 700—650 : 2 min. 7 sec.
   ,, ,, ,, ,, ,, ,, 650—600 : 2 min. 25 sec.
   tezamen 6 min. 34 sec.

2. ditzelfde nog eens herhaald geeft
   eene verplaatsing van 750—700 in 2 min. 2 sec.
   ,, ,, ,, 700—650 in 2 min. 22 sec.
   ,, ,, ,, 650—600 in 2 min. 54 sec.
   tezamen 7 min. 18 sec.

Het gemiddelde van 1 en 2 bedraagt . . . . 6 min. 56 sec.

Uit *a* en *b* volgt nu de correctie voor de natuurlijke ionisatie:

Deze ionisatie tezamen met die van de emanatie bedroeg n.l. 6 min. 56 sec., gemeten van schaaldeel 750—600; uit *a* is dan af te leiden dat eerstgenoemde ionisatie *alleen* in 6 min. 56 sec. of 416 sec. het schaalbeeld verplaatst van 750—658. Het verschijnsel komt dus op hetzelfde neer, alsof *eerst* slechts de natuurlijke ionisatie hare werking geeft en wel in 6 min. 56 seconden een verplaatsing van schaaldeel 750—658, en *daarna* de emanatie *alleen* van 658—600. Voor de verdere afleiding is dan nog noodig de ionisatie-snelheid te kennen, veroorzaakt enkel door de emanatie van de normaal-oplossing

en wel ook genomen van 658—600. Deze, op soortgelijke wijze verkregen, gaf aan eene verplaatsing van 750—600 in juist 23.0 sec.

Om af te leiden in hoeveel tijd de normaaloplossing ioniseert van 658—600, moest nog de verhouding van de gemiddelde ladingsgevoeligheid worden bepaald van het gedeelte 658—600 van de schaal tot die van 750—600. Voor deze bepaling diende mij eene afzonderlijke proef, die ik zeer nauwkeurig nam en die dan voor de berekening van alle andere monsters op volkomen dezelfde wijze zijn belang had. Deze bestond in het nagaan van de ionisatie van eene stof, waarvan de ionisatie-snelheid niet al te gering was, van schaaldeel 750—600, en wel zoo, dat daarbij telkens de tijd werd genoteerd, noodig voor het doorloopen van 10 schaaldeelen. De waarden in sec. bedroegen vanaf 750:

1e. bepaling: 21, 23, 24, 20, 22, 31, 24, 20, 24, 29, 32, 27, 31, 33, 34.

c. 2e. bepaling: 31, 27, 29, 21, 25, 25, 29, 26, 30, 25, 36, 34, 34, 28, 28.

Hieruit volgt, dat de lading, noodig om de naald van 658—600 te verplaatsen, 180/411 van de waarde bedroeg, geldende voor schaaldeel 750—600. Dan was dus de eigenlijke ionisatietijd van de normaaloplossing voor 658—600: $180/411 \times 23$ sec. $=$ 10.1 sec. Het monster was dus $416/10.1 = 41.2$ maal zwakker dan de laatste, zoodat het monster per gram bevatte: $\frac{1.25 \times 10^{-10}}{5 \times 41.2} = 0.61 \times 10^{-12}$ gram radium.

Op deze wijze zijn de waarden van de radioactiviteit voor alle monsters uit rubriek I afgeleid. [1])

---

[1]) De berekening zou nog eenigszins anders kunnen worden uitgevoerd en wel met behulp van de ionisatiewaarden, over *slechts* 100 schaaldeelen n.l. van 750—650, en dit zoowel voor natuurlijke ionisatie, emanatie als voor normaal-oplossing; immers uit deze ook boven voorkomende gegevens volgt, (zie *b*) dat de stof van 750—650 in gem. 4 min. 16 sec. of 256 sec. ioniseert, daarentegen de natuurlijke ionisatie (zie *a*) over ditzelfde stuk van de schaal in 7 min. 40 sec. of 460 sec.

Hieruit volgt, dat de natuurlijke ionisatie met die van de emanatie tezamen in 460 sec. $\frac{460}{256} = 1.8$ maal over genoemd deel der schaal zou ioniseeren, (stel slechts voor de berekening de ladingsgevoeligheid constant van 750—650) dus *alleen* de emanatie 0.8 maal over genoemd deel der schaal in dien tijd. Voor de eindberekening leiden we dan uit *c* af, dat de normaaloplossing, die van 750—600 in 23.0 sec. ioniseert, de naald van 750—650 verplaatst in $\frac{253}{411} \times 23$ sec. $=$ 14.1 sec., dus in 460 sec. $\frac{460}{14.1} = 32.6$ maal over genoemd schaaldeel ioniseert. Hieruit volgt ten slotte dat de activiteit van de normaaloplossing $\frac{32.6}{0.8} = 40.8$ maal sterker is dan van de onderzochte stof.

De eerste berekening heeft de voorkeur daar de ionisatie's daarbij over een grooter

De verkregen resultaten zijn meegedeeld in onderstaand tabel:

TABEL 1.

Aanduiding der monsters	Grondsoort	Diepte in Meters	Radioactiviteit, uitgedrukt in 10^{-12} gr. radium per gram
boring 2	lichtgrijze modder met veenresten	2.70	0.43
„ 4	grijze modder en donkere klei...	4.40	0.54
„ 6	zwart-grijze klei	6.05	0.55
„ 8	blauw-zwarte klei......	7.40	0.61
„ 9	zwarte vette klei................	8.30	0.78
„ 10	zwarte modder	9.30	0.66
„ 11	blauwig-grijze klei met zandkorrels	9.55	0.62
„ 12	blauw-zwarte klei.........	10.50	(2.16)
„ 13	zwarte klei met veenresten......	12.90	0.64
„ 17	zand met weinig slib	± 13.50	0.1
„ 20	lichtgrijze klei	21.20	0.75
„ 23	zand	24.80	0.36
„ 23			0.37
A	bruinzwarte veenachtige modder.	—	0.39
B	klei	—	0.78
C	duinzand	—	0.23
D	lichtgrijze klei	—	0.59
M	Maasslib	—	1.09
W	Waalslib	—	1.49
R	bruine organische modder.......	0.40	0.24
tuinaarde	....	—	0.96
No. I	blauw zwarte klei..............	1.50	0.61
No. II	bruin-grijze klei............	0.60	0.49
No. III	blauw-zwarte klei..............	1.50	0.57
	Fango van Battaglia............	—	34.0

aantal n.l. over 150 schaaldeelen werden nagegaan. Ook dan nog zou de tweede berekening kunnen worden toegepast, mits ook de natuurlijke ionisatie tot 600 was nagegaan. Dit laatste is bezwaarlijk in verband met den tijdsduur van waarneming, zoo men hiervoor meerdere en zeer nauwkeurige waarnemingen verricht.

Uit bovenstaande tabel volgt o.a. dat de onderzochte monsters uit de boring evenals die uit Betjenskelder of uit den omtrek daarvan slechts eene radioactiviteit aangeven in de orde van 10^{-12} gram radium per gram, d.i. geen grootere hoeveelheid dan normaal in de meeste gesteenten wordt gevonden.[1]) Ook de activiteit van tuinaarde valt in dezelfde orde, terwijl alleen het vergelijkingsmonster, de Fango, eene werking aangeeft, merkbaar hierboven gaande. In weerwil echter van die zwakke radioactiviteit, vertoont deze toch in verband met de diepte en aard der lagen een zeker regelmatig verloop, gelijk uit onderstaande geologische interpretatie der resultaten door Dr. BLAAUW nog nader moge blijken.[2]) De twee waarden voor N°. 23, die binnen de grenzen van waarnemingsfouten overeenstemmen, betreffen de activiteitswaarden van twee oplossingen, die op een zeer verschillend tijdstip werden gemaakt en onderzocht.

Aan het einde gekomen van bovengenoemde proefnemingen, moesten wij dus besluiten dat onze resultaten wel eene groote tegenstelling vormden met de in 1913 aangegeven waarden van Dr. BÜCHNER voor modderstalen uit het meertje; deze vond zelfs voor den blauwen modder uit Betjenskelder eene waarde van 462×10^{-12} gram radium per gram.

Juist op het tijdstip, dat de onderzoekingen zoover waren gevorderd, kwam er eene omstandigheid tusschenbeide, die ook vooral mede de aanleiding is geweest, dat wij besloten de proefnemingen hiermee nog niet als geëindigd te beschouwen, integendeel deze nog op uitgebreidere wijze voort te zetten. Van uit Utrecht werden door Prof. ZWAARDEMAKER twee monsters Rockanjer modder gezonden; van een dezer, die Prof. ZWAARDEMAKER in 1913 van den Heer TROUW uit Rockanje had ontvangen was in het Utrechtsch Laboratorium de radioactiviteit gebleken doordat het gelukt was met dit monster radiogrammen te verkrijgen. Na alle voorgaande ervaringen was het zeker opvallend, dat ik volgens de „directe" methode van onderzoek (zie rubriek II) kon vaststellen, dat dit monster stellig

[1]) In de tabel gelden de activiteitswaarden slechts die der zure oplossingen; in de alkalische oplossingen, zelfs voor de Fango kon ik geene activiteit vinden. Een blanco proef werd nog ter contrôle genomen met eene oplossing die slechts de voor elke proef benoodigde hoeveelheid chemische stoffen bevatte; ook deze leverde een negatief resultaat op.

[2]) Van belang zij hier op te merken, dat tot dusverre nog zeer weinig gegevens bestaan over het verband van het radiumgehalte met de diepte beneden het aardoppervlak. Uit de verrichte onderzoekingen viel echter geen verband af te leiden. Zie: A. S. EVE en D. MC. INTOSCH, Trans. Roy. Soc. Canada 1910; E. H. BÜCHNER, Jahrbuch Rad u. El. 10, 1913; H. E. WATSON en G. PAL, Phil. Mag. 28, 1914.

eene radioactiviteit bezat 1½ maal die van de Fango van Battaglia. Om na te gaan, of ook eene vergissing kon hebben plaats gehad met andere monsters, onderzocht Dr. BLAAUW dit monster op Diatomeeën en kon constateeren, dat het zeer zeker modder van Rockanje was en wel van eene laag, overeenkomstig monster 4 à 6 van de diepboring. Daarbij werd de Fango van Battaglia onderzocht en het bleek, dat ook deze aan eene bepaalde soort Diatomeeën herkenbaar is. De Diatomeeën als „gidsfossielen" konden dus ook hierbij weer van dienst zijn.

Toen dus de sterke radioactiviteit van genoemd monster ook bij mij was gebleken, zijn we tot een tweede uitgebreid onderzoek overgegaan, met het doel, nog nadere gegevens te verkrijgen over de hier betreffende kwestie. Dit onderzoek omvat de tweede reeks van proefnemingen hierboven gerangschikt onder rubriek II (zie ook inleiding).

Rubriek II.

Beschrijving van de methode van onderzoek, n.l. de „directe" methode: Deze komt in hoofdzaak hierop neer, dat van den gedroogden modder een bepaald gewicht wordt afgewogen en deze massa vervolgens in de ionisatieruimte gebracht; de zich daarin bevindende radioactieve stoffen, dus niet *alleen* de daarin aanwezige emanatie(s), veroorzaken ionisatie der lucht, die weer wordt gemeten. Deze methode, reeds door ELSTER en GEITEL voor bepalingen van de radioactiviteit van gesteenten en grondsoorten ingevoerd en tegenwoordig o.a. door Prof. GOCKEL te Freiburg nog daarvoor gebezigd, wordt evenwel op verschillende gronden bestreden [1]). Ze bezit dan ook ontegenzeggelijk als meetmethode hare belangrijke bezwaren o.a. deze, dat op bovenstaande wijze toegepast, eene absolute bepaling of onderlinge vergelijking van het radiumgehalte niet mogelijk is, zelfs is een onderling vergelijken van de activiteit in haar geheel niet streng doorvoerbaar. De ionisatie toch kan het gevolg zijn van radium en hare omzettingsproducten, maar tevens ook van thorium en andere actieve stoffen, wier stralen in zeer ongelijke mate ioniseeren. Vervolgens is ook de absorptie der stralingen storend, daar deze verschillen oplevert èn voor de verschillende stoffen èn voor de onderscheidene stralingen. Hiertegenover moge echter als een zeer belangrijk voordeel der „directe" methode worden genoemd, dat met haar een zoo veel sneller werken mogelijk is; geene tijdroovende chemische operatie's worden vereischt, zooals bij de emanatiemethode; bij de electrische meting behoeft niet eerst de vorming van het evenwicht van de ingebrachte stof met de door

---

[1]) Zie: E. H. BÜCHNER, Jahrbuch der Radioakt. u. El. 1913.

haar te vormen omzettingsproducten te worden afgewacht. Zoo neemt bij GOCKEL in den regel de meting, zonder te spreken van de voorafgaande noodzakelijke bepaling van de natuurlijke ionisatie, den tijd van een uur in beslag. Bij het gebruik van een gevoeligen electrometer komt dit voordeel echter nog gunstiger uit. Zoo was het mij mogelijk, om in 5 uur tijds 40 monsters nauwkeurig te onderzoeken, waaronder verscheidene metingen voorkomen, die eenige keeren tot grooter zekerheid werden herhaald [1]). Ook was het dan voor mij niet noodzakelijk om de stof, alvorens hare ionisatie te meten, uit te gloeien. GOCKEL n.l. ondervindt het nadeel, dat, tijdens het uur van de meting, emanatie uit de stof ontsnapt, en deze hare omzettingsproducten zich op de wanden van het vat neerzetten, aldus veroorzakende, dat de ionisatie sterker wordt tijdens de meting; daar nu verschillende omstandigheden, o.a. de aard van de stof, van invloed is op dit z.g. ,,emaneeren'', poogt GOCKEL deze moeilijkheid te ontgaan door van te voren de stof uit te gloeien, dus haar te ontdoen van alle aanwezige emanatie. Dit is een onzeker procedé, waarop reeds BÜCHNER wijst (zie noot blz. 12) en verder is het toch dunkt me te verkiezen, om, mocht de stof eenige emanatie bevatten, de activiteit van deze niet bij de meting buiten te sluiten. Hiertoe bestaat de mogelijkheid, wanneer de meting slechts kort duurt, daar in dien tijd de hoeveelheid ontsnapte emanatie niet in aanmerking komt. Mijns inziens zijn beide methoden van groote waarde, en is de ,,directe methode'' in haar belang vooral niet te onderschatten; in de allereerste plaats wegens bovengenoemde voordeelen, om zooals in het geval van de monsters uit rubriek II door een voorloopig vlug onderzoek eenigszins te kunnen besluiten tot de orde van radioactiviteit, maar in de tweede plaats om dieper door te dringen tot de radioactieve verschijnselen in de stof zelve. Men zal toch nimmer van te voren kunnen zeggen, op welke radioactieve producten, misschien zelfs nieuwe, men zal kunnen rekenen en of wel, gelijk ook GOCKEL reeds opmerkt, alle producten uit een reeks van actieve stoffen, waarvan de emanatie volgens de emanatiemethode gevonden wordt, wel aanwezig zijn. Met behulp van

[1]) Van belang zij hier op te merken dat eene gevoelige meetmethode, zoowel direct, als indirect hare voordeelen boven eene ongevoelige bezit; waar tot dusver vele onderzoekers zich van de laatste bedienen, kan wellicht ook hieruit, natuurlijk slechts voor een deel, het merkwaardige feit worden verklaard, dat men op dit gebied bij de meetresultaten van verschillende waarnemers zooveel tegenstrijdigheid aantreft, waar het geldt radioactiviteitsbepalingen van soortgelijk materiaal. Zie hiervoor o. a. Dr. A. GOCKEL, die Radio-Aktivität von Boden und Quellen, Braunschweig 1914.

absorptie-proeven en van vooral fijne metingen lijkt mij deze methode juist voor de toekomst nog van zeer groote waarde te kunnen worden.

Als aanvulling van bovenstaande korte beschrijving van de methode diene het volgende: vooreerst vond de inbrenging van de monsters in de ionisatie-ruimte nog op bijzondere wijze plaats. GOCKEL beschrijft de moeilijkheid, die zich bij hem voordoet, n.l. dat in de onderzoekingsruimte telkens nieuwe lucht indringt, hetgeen op zich zelf wijziging der ionisatie teweeg brengt. Om deze storing te ontgaan was de door mij gebruikte electrometer voorzien van eene bijzondere sluiting [1]). Wanneer dan in een der bakjes, middellijn $11^1/_2$ c.M., 50 gram van de droge stof gelijkmatig werd gestrooid, was het op eenvoudige wijze mogelijk de bakjes te verwisselen, zonder aan de lucht toegang tot de ionisatie-ruimte te verleenen. Wat de electrische meting betreft, zoo werd hiervoor slechts de ionisatietijd bepaald voor 50 schaaldeelen over hetzelfde gedeelte van de schaal. Deze handelwijze geschiedde met alle monsters achtereenvolgens, waarvan onderstaande tabel de resultaten aangeeft; hierbij is slechts de ioniseeringstijd vermeld, daar, wegens bovengenoemde redenen, eene eigenlijke activiteitsberekening niet mogelijk zal zijn. Toch zullen de verschillende ioniseeringstijden bij benadering eene maat zijn voor de verschillende grootte van activiteit. Voor eene nadere beteekenis der nummers zie fig. 1.

Opdat men zich eenigszins nader een idee kan vormen van de orde van radioactiviteit waarmee dergelijke ionisaties overeenkomen, heb ik met het aannemen van eenige onderstellingen, o.a. dat de absorpties der verschillende monsters gelijk staan en ze tevens enkel radium bevatten, de radioactiviteitsberekening doorgevoerd voor het monster N°. I (zie tabel 2), door nl. den ioniseeringstijd ervan met dien van de Fango van Battaglia te vergelijken.

In aanmerking dient hierbij te worden genomen, dat tot al deze werkingen ook de natuurlijke ionisatie haar aandeel bijdraagt, zoodat in werkelijkheid de verhouding der activiteit van den Rockanjer modder tot die van de Fango nog geringer is, dan men uit deze cijfers rechtstreeks zou meenen af te leiden. Ik vond dan, dat N°. I 1.1×10^{-12} gram radium per gram bevat, d.i eene 1.8 maal grootere waarde dan voor dit monster volgt uit de emanatiemethode. (zie tabel 1).

Dat deze waarden niet overeenstemmen, zou zijn grond gedeeltelijk

---

1) Zie ook voor de teekening Versl. Kon. Akad. v. Wet. September 1917. In hoofdzaak bestaat de sluiting hierin, dat inplaats van de cirkelvormige bodemplaat aan den ionisatie-cilinder een ring wordt bevestigd, dragende twee rails waarlangs twee metalen bakjes geschoven kunnen worden, die dus beurtelings den bodem van de ionisatieruimte uitmaken.

TABEL 2.

Nummer	Diepte in cM.	Ioniseerings-tijd in sec.	Nummer	Diepte in cM.	Ioniseerings-tijd in sec.
1	90	178	24	150	93
2	120	116	25	180	66
3	150	88	26	90	152
4	180	125	27	120	104
5	90	150	28	150	115
6	120	150	29	180	117
7	150	78	30	60	161
8	180	100	31	90	121
9	60	150	32	120	90
10	90	88	33	150	87
11	120	90	34	90	95
12	150	100	35	120	91
13	180	100	36	150	95
14	90	163	37	60	173
15	120	122	38	60	182
16	150	99	39	60	143
17	180	123	40	60	125
18	90	159	41	90	82
19	120	133	42	120	78
20	150	77	43	150	74
21	180	96	44	180	127
22	90	105	45	30	209
23	120	107	46	30	187
Monster I		130	Monster II		136
Monster III		120	Tuinaarde		80
Fango van Battaglia		18			

daarin kunnen vinden, dat het betreffende monster tevens thorium bevat. Vele mineralen zelfs zijn radiumvrij, maar daarentegen sterk thoriumhoudend.

Dus ook deze tweede uitgebreide reeks van proefnemingen had

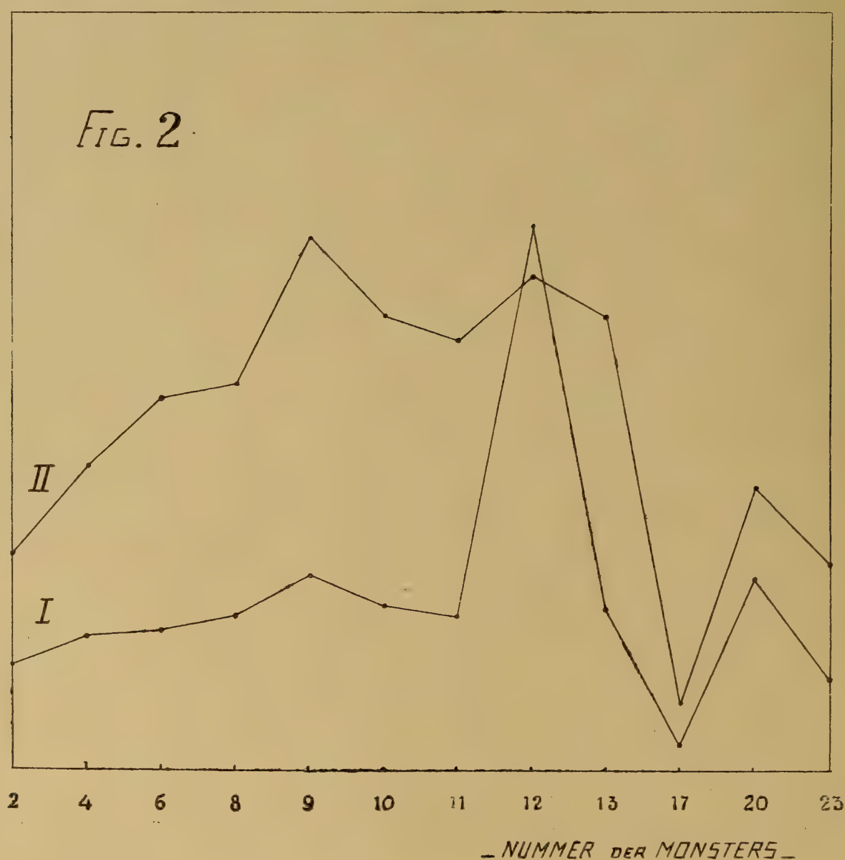
weer voor geen der monsters aanmerkelijke radioactiviteit aan het licht gebracht. Niettegenstaande dat beschouwden we onze proefnemingen toch nog niet als geeindigd en wel in verband met de van verschillende zijde geuite bewering, dat men radiogrammen had verkregen met den Rockanjer modder; dit betrof o.a. het op blz. 624 reeds genoemde monster 1913, vervolgens twee toegezonden monsters van Dr. REYS te 's-Gravenhage. Deze stalen werden zoowel langs electrischen als langs photographischen weg onderzocht; vermeld werd reeds dat volgens de eerste methode het monster 1913 sterker activiteit vertoonde dan de Fango. De beide andere monsters echter behoorden weer tot de orde van 10^{-12} gr. radium per gram.

Maar ook photographisch werden deze en nog andere monsters op hunne werking onderzocht. Prof. HAGA toonde zich bereid op ons verzoek de radiogramproeven op zich te nemen; de resultaten daarvan waren de volgende: De proeven werden op de gewone wijze genomen, waarbij de photographische plaat in een zwarte enveloppe aan de werking der te onderzoeken stof wordt blootgesteld; teneinde eene eventueele werking te kunnen constateeren, werden enkele deelen der plaat beschermd door metalen schijfjes op de enveloppe te leggen of metalen plaatjes met uitgesneden figuur. Bij gebruik van „Schleussner Röntgen-platen" werd na een expositie-tijd van 19 dagen door Fango slechts eene zeer zwakke werking verkregen. Gedroogde modder van Rockanje N°. 12 en tuinaarde bleven zonder werking. Bij gebruik van „extra speedy Wellington" platen werd na een expositie-tijd van 30 uur eene zéér sterke werking verkregen met Uranium-pikerts, eene zeer zwakke met een reep Uraniumglas, geene werking met eene hoeveelheid modder van Rockanje 1913. Evenmin werd na 44 uur eenige werking verkregen door bestrooiing van de zwarte enveloppe met de geheele ons gezonden hoeveelheid van laatstgenoemd monster, en na één week expositie-tijd met de bovengenoemde monsters van Dr. REYS. Een zelfde negatief resultaat leverden proeven op, waarbij gedurende een week „Schleussner's Röntgenplaten", *niet verpakt* op plm. 1 mM. geplaatst waren boven een laag Fango of modder van Rockanje of ook met deze stoffen bestrooid waren.

Deze resultaten komen geheel overeen met de in de literatuur beschreven photographische werking van radioactieve stoffen. Bij dergelijke photographische proeven moet steeds een blanco proef genomen worden met een plaat uit dezelfde verpakking en moet men o.a. ook zeer voorzichtig zijn met het „zwarte" papier, waarvan sommige soorten in voldoende hoeveelheid daglicht doorlaten om eene misleidende werking te verkrijgen.

Waar ook langs photographischen weg de proefnemingen weer een negatief resultaat hadden opgeleverd, bleef nu slechts nog over op eene zijde van het vraagstuk meer licht te doen vallen: er is n.l. wel eens gedacht aan een verband van organismen en accumulatie van radioactiviteit, toen men BÜCHNER's bepalingen van de radioactieve sterkte van de Rockanjer modder kende.

Daar volgens dezen onderzoeker het radium in den modder waarschijnlijk als $RaSO_4$ voorkomt en er zooveel zwavelbacteriën zich daar ontwikkelen, die na verademing van hun zwavel-reserve weer zwavelzure zouten in het water in oplossing doen gaan, scheen het ons ten slotte nog gewenscht een hoeveelheid zwavelbacteriëndrab en waterigen modder uit de sloot op activiteit te onderzoeken. Hiertoe werden door Dr. BLAAUW nog twee dergelijke monsters genomen, en mij, met veel water vermengd, toegezonden. Het onderzoek geschiedde zoowel volgens de directe als volgens de emanatie-methode. Wat de laatste betreft, zoo werd hierbij geen emanatie-evenwicht afgewacht, maar slechts de aanwezige hoeveelheid emanatie uitgekookt. Geschiedt deze handelwijze met Fango, zoo werden weer



zeer sterke ioniseeringen waargenomen. Al de waarden, verkregen volgens de verschillende methoden, zal ik niet noemen; het zij voldoende, hier te vermelden, dat ook hierbij de getallen wezen op eene radioactiviteit niet boven 10^{-12} gr. radium per gram gaande.

Ten slotte zij hier nog een laatste belangrijke proef vermeld, genomen met de verschillende boringsmonsters (zie rubriek I). Uit de „conclusies", die Dr. BLAAUW hieronder afleidt uit mijne gegevens, zal men bemerken hoe deze zich geheel rekenschap kan geven omtrent den gang van de radioactiviteit in de boringsreeks. Het kwam me niet ongewenscht voor als slot van mijn onderzoek ook op deze boringsmonsters de „directe" methode toe te passen. Het resultaat vindt men graphisch voorgesteld in curve II van fig. 2, terwijl curve I de in tabel 1 vermelde waarden volgens de emanatiemethode vastlegt. De overeenkomst in beider verloop moge opvallen: behalve voor N°. 12 komen in beide curven overeenkomstige dalingen en rijzingen voor. Waar nu op de waarden van de „directe" methode niet slechts het *radium*gehalte van invloed is (zie blz. 625), is het wel merkwaardig uit deze curven af te moeten leiden, dat òf deze stoffen enkel het actieve radium bevatten òf dat ook de verdere daarin voorkomende actieve stoffen denzelfden gang als dat element moeten vertoonen. Tevens is dit resultaat, dat slechts één uur tijd vereischt eenigszins als eene contrôle van de emanatie-proeven te beschouwen. Maar op welke oorzaak wijzen de verschillende waarden voor monster 12? Men heeft reeds kunnen opmerken, dat dit monster vrij wat actiever is dan een der andere van de reeks I, maar bovendien, de aanteekeningen naslaande, gemaakt bij het electrisch onderzoek der verschillende monsters, vond ik juist alleen voor *dit* monster vermeld een zeer vreemd verloop van diens gedrag voor de radioactiviteit gedurende den dag van meting. Hoewel nu echter N°. 12 toch nog slechts 2.16×10^{-12} gr. radium per gram bevat, is toch bovenstaand feit op zich zelf beschouwd aanleiding, dat een nader onderzoek over dit monster zal worden verricht.

Wanneer we dan, aan het einde gekomen van al de genoemde proefnemingen, de resultaten nog eens samenvatten, dan heeft noch het electrisch onderzoek volgens verschillende methoden, noch het photographisch onderzoek aanmerkelijke waarden voor de radioactiviteit van den modder te Rockanje aan het licht gebracht. De eenige uitzondering op de zeer groote hoeveelheid modderstalen is geweest het monster 1913, doch, daar dit niet direct vanuit Rockanje tot ons kwam, maar gedurende vier jaren in het laboratorium te Utrecht werd bewaard, hebben wij daarmee verder niet ernstig rekening kunnen houden. **Onze conclusie uit al de opgedane erva-**

ringen kan wel niet anders luiden, dan dat naar onze meening het Meertje van Rockanje geene radio-activiteit van beteekenis bezit.

§ 3. *Conclusies.*

Na het uitvoerig onderzoek hierboven door Mej. FOLMER beschreven, is voor mij alle aanleiding vervallen om eene geologische verklaring te zoeken van eene locaal bijzonder sterke radioactiviteit, want geen enkel monster vertoonde eene werking, die ongeveer 100 maal sterker zou zijn dan die der stollingsgesteenten (zie BÜCHNER 1913, ESCHER 1915), en alle stalen hebben eene activiteit, zooals die in het algemeen in dergelijke grondsoorten gevonden is.

Maar al vervalt daarmee voor mij de reden om nog verder in te gaan op eene hypothese ter verklaring van eene *locaal* sterke activiteit, toch wil ik er hier op wijzen, dat nu juist in het algemeen de vraag van belang wordt, vanwaar de radioactieve deeltjes komen, die men in het alluvium (of in ruimeren zin in den bodem) aantreft. Ik zal mij daarbij niet te ver wagen op een gebied, dat zooveel beter aan anderen bekend en toevertrouwd is, en ik zal enkel wijzen op eenige gevolgtrekkingen, die uit de door Mej. FOLMER berekende waarden zijn te maken. Dit is des te meer van belang, daar wij hier voor het eerst te doen hebben met een groot aantal radioactiviteitsbepalingen van een geologisch uitvoerig beschreven landschap.

Zooals uitvoerig in de verhandeling beschreven is (blz. 29—31) heeft men hier te doen met klei, organisch materiaal en zand. Bij het microscopisch onderzoek naar de organismen in de monsters heb ik telkens vermeld het meer of minder voorkomen van mineraalgruis, organische resten en zandkorrels met hun grootte. Nu mag men natuurlijk niet uit het oog verliezen, dat het mineraalgruis niet uitsluitend slib van de rivieren behoeft te zijn, maar dat ook een weinig van de zijde der duinen afkomstig kan wezen. En hoe meer kwartskorrels men in de laag aantreft, des te meer is er kans, dat ook van het fijnere mineraalgruis een deel stamt van duingrond of zeebodem. Omgekeerd worden in het slib wel zeer kleine kwartskorrels mee afgezet, want ook in het versch bezonken Waal- of Maasslib (zie boven) zijn deze in geringe hoeveelheid te vinden; of deze ingewaaid, meegevoerd of opgewoeld zijn laat ik hier in het midden. Toch is het zeer wel mogelijk uit de cijfers van Mej. FOLMER te besluiten tot welke van de drie genoemde elementen: klei, organische resten of zee- en duinzand, de radioactieve bestanddeelen behooren.

De hoeveelheid radioactieve stof wisselt in de 24 monsters: boring 2, 4 enz., A. B. C. D. M. W. R. I. II. III in 14 van de 24 gevallen tusschen vrij nauwe grenzen: 0.49 en 0.78×10^{-12} Gr. per gram droge stof.

Een lager bedrag bezitten de volgende monsters:

Boring 2 met 0.43×10^{-12} gram. Hierin naast fijn mineraalgruis, en weinig zandkorrels van hoogstens 200—300 μ lengte, vooral *veel organisch* materiaal.

Boring 17 met slechts 0.1×10^{-12} Gr. bestaat uit blauw-grijs *zand* (zand met een weinig slib).

Boring 23 met 0.36 en 0.37×10^{-12} Gr. *zand*; de zandkorrels van dit monster zijn tot hoogstens 450 μ lang. Daartusschen weer zeer fijn mineraalgruis.

A met 0.39×10^{-12} Gr. Volgens aanteekening in 1915: ,,buitengewoon rijk aan Diatomeeën; *zeer veel organische resten,* weinig mineraalgruis".

C met slechts 0.23×10^{-12} Gr. Volgens aanteekening in 1915: ,,zeer gelijkmatig *zand* zonder organische bijmengsels".

R met slechts 0.24×10^{-12} Gr. Dit monster is hetzelfde als beschreven is in de Verhand. blz. 17 onder No. 2: ,,bruine modder", waar nog geen vermenging was met den blauw-grijzen modder, bestaat *in hoofdzaak uit resten van planten en dieren* met een weinig kwartskorrels van hoogstens 150—300 μ lengte.

Een hooger bedrag werd in de volgende monsters gevonden:

Boring 12 met zelfs 2.16×10^{-12} Gr. Dit is het hoogste bedrag dat gevonden is. ,,Blauw-zwarte klei"; ,,Bestaat uit *zeer fijn mineraalgruis,* daartusschen zeer *weinige* tot hoogstens 80—120 μ lange zandkorrels; *weinig organische resten*". (Verh. blz. 38). Er is ook geen enkel monster in deze serie, waarbij het zeer fijne mineraalgruis met zoo weinig zand en organisch materiaal vermengd is. Op de gelijkenis der Diatomeeën met die uit het Maasslib bij den Briel werd ook gewezen. (Verh. blz. 51).

M met 1.09×10^{-12} Gr. en *W* met 1.49×10^{-12} Gr.

Naar ik meen kan hieruit wel blijken, dat het gehalte aan radioactieve stof het geringste is in bodemmonsters met veel zand of met veel organische stof en dat het gehalte des te hooger is, naarmate het bezonken rivierslib deze elementen meer mist. Dit doet zich het duidelijkst voor bij boring 12 en de eenige monsters, waarbij de hoeveelheid ook boven 1.00×10^{-12} Gr. stijgt, zijn juist het versche Maas- en Waalslib.

Moeten wij kiezen tusschen eene herkomst uit de duinen of van het rivierslib dan meen ik veilig te kunnen besluiten, *dat de radio-*

actieve stof in het alluvium te Rockanje in hoofdzaak van de zijde der rivieren afkomstig is, en in zeer veel geringere mate van de duinen.

In het duinzand komt blijkbaar (zie monster *C*) ook, maar in geringere hoeveelheid, radioactieve stof voor. Of dit dezelfde stof is als in de sterker actieve klei wordt later wellicht door anderen uitgemaakt. Het blijft bovendien mogelijk dat ook die geringe hoeveelheid in den duingrond toch nog uit mineralen bestaat, die oorspronkelijk met rivierslib zijn aangevoerd, en op den zeebodem aan de kust zijn bezonken. Ik moet hier ook nog aan toevoegen, dat natuurlijk onafhankelijk van het gehalte aan zand en organische resten, de slib-bezinksels verschillende radioactieve sterkte kunnen bezitten, zelfs al komen ze van een zelfde rivier. De beweging van het water, hetzij stroom of draaiing in een kolk, kan al naar de sterkte dier beweging door gefractioneerde bezinking op verschillende, plekken een verschillend gehalte aan actieve mineralen veroorzaken.

Wij willen thans de getallen van de boring-monsters (2, 4, 6, 8 9, 10, 11, 12, 13) nog iets nader beschouwen. Deze behooren tot dat gedeelte, waar in een diepe in het zand uitgeschuurde kom rivierslib is afgezet in zout en later in brak water, terwijl in lateren tijd in de bovenste lagen het slib met steeds meer organische resten vermengd werd. Wij zien nu, dat van boven naar beneden in hoofdzaak de radioactiviteit sterker wordt, terwijl dus rivierslib toeneemt en organisch materiaal afneemt; boring 2 met 0.43, boring 4 met 0.54, boring 6 met 0.55, boring 8 met 0,61, boring 9 met 0.78, boring 12 met 2.16×10^{-12}! Maar vanwaar de geringe daling in boring 10 en 11? Juist in deze twee monsters is er weer een grooter gehalte aan zand. Monster 9 bestaat nog uit zeer zwarte vette klei met „zeer veel fijn mineraalgruis" de *weinige zandkorrels* hoogstens 100—150 μ lang. Monster 10: waterige modder uit zeer fijn mineraalgruis (slib), gemengd met *meer zandkorrels,* die iets grover zijn tot hoogstens 350 μ lengte. Monster 11: Blauwachtig donkergrijs, doordat het slib met wat *meer zandkorrels* gemengd is; zeer veel bijzonder fijn mineraalgruis, zandkorrels tot hoogstens 300 μ lang; kleine *veen-* en houtrestjes (Verh. bl. 38). Terwijl men dus van 9 naar 12 gaande eene verdere stijging der radioactiviteit kon verwachten wordt deze stijging tijdelijk onderdrukt, doordat laag 10 en 11 weer meer en grooter zandkorrels en vooral 11 iets meer veenresten bevat! Pas als dit in 12 weer geheel voorbij is, komt een betrekkelijk hoog getal te voorschijn. Maar bij monster 13 daalt de activiteit weer tot de waarde van 10 en 11 en omtrent dit monster is dan ook destijds opgeteekend: „vette zwarte klei; veel *veenresten,* zeer veel fijn mineraalgruis gemengd met iets *grootere*

zandkorrels van hoogstens 200—400 μ lengte". (Verh. blz. 39). Dus weer eene daling bij vermenging met meer organische stof en grooter zandkorrels. Ook in details strookt dit dus geheel met de gevolgtrekking, die reeds boven gemaakt is, maar tevens blijkt hier wel uit, hoezeer nauwkeurige, gevoelige radioactiviteitsbepalingen van geologische waarde kunnen zijn.

Wij kunnen tenslotte ook nog wijzen op de in tabel 2 door Mej. FOLMER bijeengebrachte getallen. Daarbij is dus de radioactiviteit des te sterker naarmate het aantal opgegeven seconden geringer is. Wij verwijzen naar genoemde tabel en naar figuur 1. Waar 4 of 5 stalen op een plek boven elkaar zijn genomen is het weer opvallend, dat de zwakste werking steeds in de hoogst aangeboorde lagen gevonden wordt, dat de activiteit naar beneden eerst toeneemt, meest op 150 cM. diepte het sterkst is om dikwijls op 180 cM. weer af te nemen. Ook hier geldt hetzelfde als bij de groote boring, dat de bovenlagen een grooter gehalte aan organisch materiaal bezitten. De kleilaag ligt op de plek van de boring tot 13 M. diepte, op de plekken dezer ondiepe peilingen tot hoogstens 5 M. meestal tot op veel geringer diepte, zoodat men overigens niet de gelijke diepten met elkaar mag vergelijken. Ten overvloede is het nog goed te letten op de nummers 38, 45 en 46. Dit zijn de zwakst actieven, de eenigen waarbij de waarde tot over 3 minuten steeg, en juist deze monsters bestaan in hoofdzaak uit zand. Behalve die drie monsters zijn er nog slechts twee (37 en 39) die ook hoofdzakelijk zand bevatten, maar ook deze behooren tot de minst actieven. Bij 37, 38, 39, 45 en 46 lag die zandlaag reeds op 60, 60, 60, 30 en 30 cM. beneden den waterspiegel.

Ook hier wordt dus nogmaals bevestigd, dat de radioactieve werking geringer is naarmate het bodemmonster meer zand of organische stof bevat. De krommen van fig. 2 vergeleken met elkaar en met de boven beschreven bijzonderheden van de grondsoorten kunnen op aanschouwelijke wijze duidelijk maken, dat twee zeer verschillende methoden tot deze zelfde conclusie hebben geleid. Dat monster 12 een verrassend verschil vertoont bij de twee methoden is zeker opvallend. Wellicht wijst dit er op dat het in die reeks toch wel zeer hooge cijfer van monster 12 nog een bijzondere beteekenis heeft.

Natuurkunde. — De Heer HAGA biedt een mededeeling aan van Mej. H. J. FOLMER over: „*Een nieuwe electrometer in 't bijzonder ingericht voor radio-actieve onderzoekingen*". (Mededeeling II).

(Mede aangeboden door den Heer F. M. JAEGER).

In de eerste mededeeling in de Junivergadering 1914 werd aan de hand der hier nogmaals gereproduceerde figuur 1 de volgende korte beschrijving van den electrometer gegeven:

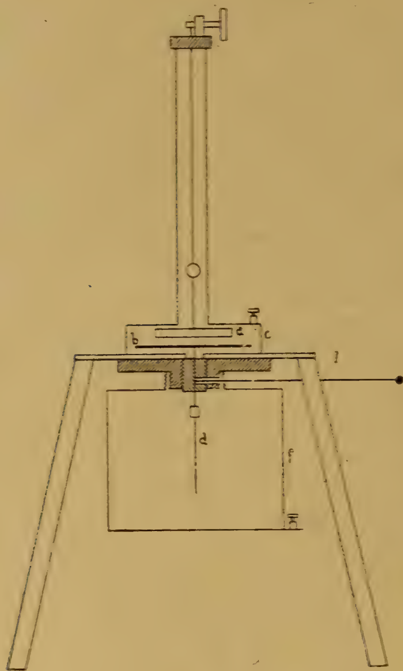


Fig. 1.

„De toestel bestaat uit: twee afzonderlijke ruimten, n.l. de meetruimte c: een koperen cilinder van geringe hoogte en de eigenlijke ionisatieruimte f: een koperen cilinder van ± 1000 cM³. inhoud; beide cilinders zijn door eboniet van elkaar geïsoleerd.

In de meetruimte bevindt zich de metalen naald b, in het midden gedragen door een tweede metalen naald d, die door barnsteen is geïsoleerd; $b+d$ tezamen vormen den geleider, die door den ionisatiestroom wordt opgeladen.

In c bevindt zich tevens, enkele mM. boven b, het zeer dunne aluminiumreepje a, bevestigd aan eene dunne metalen stift met spiegel, die opgehangen is aan een Wollastondraad, welke aan een door eboniet geïsoleerden torsiekop is bevestigd.

Door eene boring in het eboniet en barnsteen kan eene stift l in aanraking worden gebracht met de naald d.

Op deze wijze kunnen dus a, $b+d$, c en f afzonderlijk in geleidend verband met eene accumulatorenbatterij of met de aarde worden gebracht; c rust op een koperen grondplaat, waaraan pooten zijn bevestigd, die den toestel dragen".

Mej. H. J. FOLMER. „Een nieuwe electrometer, in 't bijzonder ingericht voor radioactieve onderzoekingen." (II).



Fig. 2.

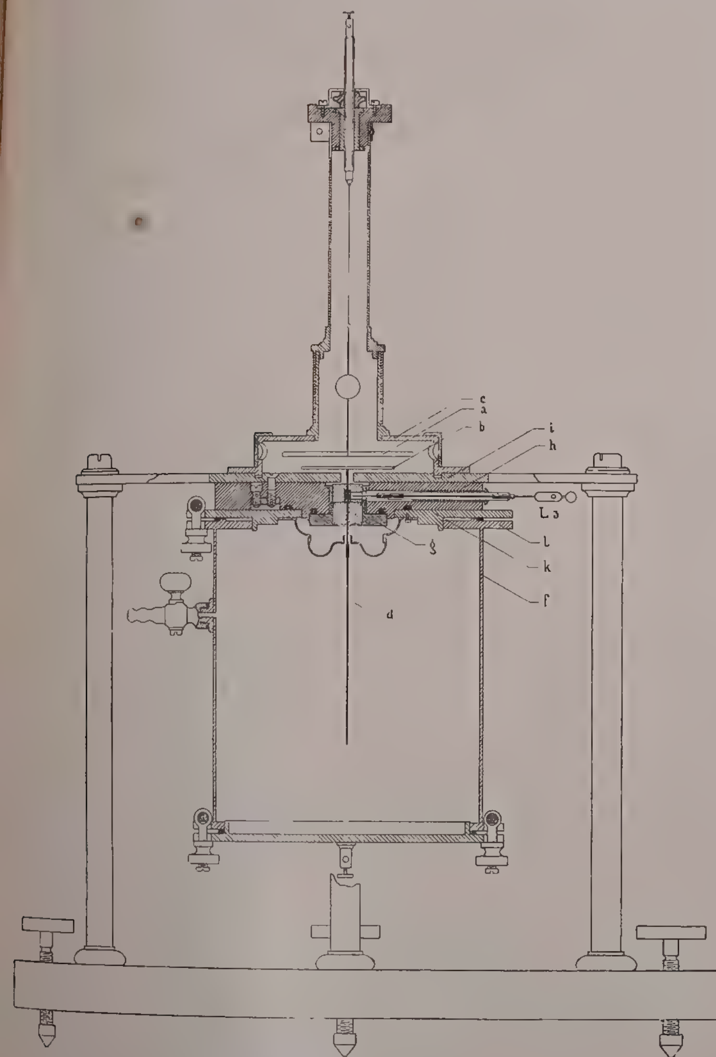


Fig. 3.

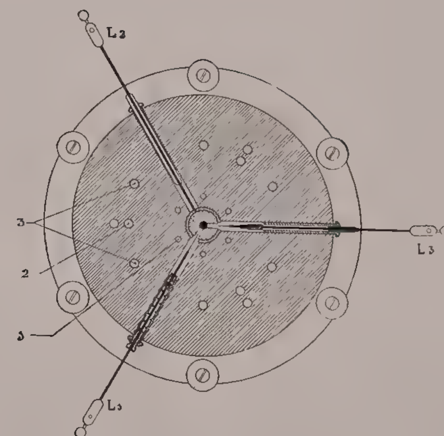
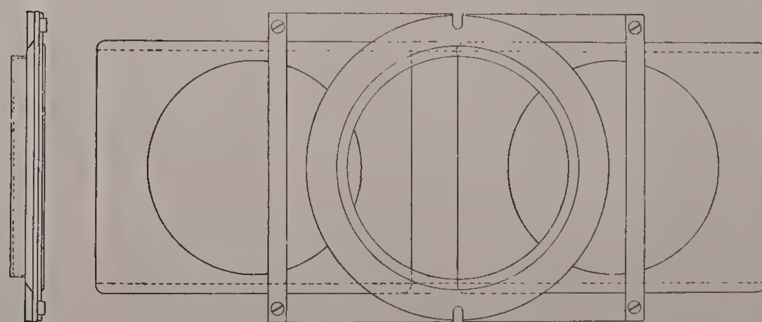


Fig. 4.


Fig. 5.

Hieronder volge nu eene meer gedetailleerde beschrijving van de inrichting[1][2]:

Beschrijving van den toestel:

Deze wordt toegelicht door de volgende reproducties:

Fig. 2 is genomen naar een fotografie, die den toestel voorstelt iets van boven gezien.

Fig. 3 is eene verticale doorsnede, gaande door het vlak van eene der stiften, n.l. de capaciteitsstift l_3, terwijl fig. 4 de ebonieten schijf in horizontale doorsnee aangeeft, de beide laatste op eene derde der ware grootte.

Uitgaande van het centrale gedeelte van den toestel, bevindt zich juist in het midden de naald d; deze is van platina en bestaat uit twee gedeelten, waarvan het benedenste veerend in het bovenstuk is bevestigd; dit laatste is in het midden voorzien van eene cilindrische verdikking, die op twee plaatsen kleine holten bevat, teneinde een goed contact te bevorderen van de naald met de twee zijwaarts haar rakende stiften, n. l. de ladingsstift l_1 en de capaciteitsstift l_3 (zie fig. 3 en 4). De naald d is geïsoleerd door ambroid (in fig. 3 gestippeld), dat bestaat uit twee cilindrische stukjes, in het onderste waarvan de naald is bevestigd, terwijl het bovengedeelte, voorzien van twee wijde boringen voor de stiften, los om de naald kan worden geschoven. Het ambroid is geheel omvat door een koperen buis, dienende als schutring (guardring), teneinde ladingsverlies van de naald en inductiewerkingen op haar te ontgaan. Ook dit buisje bestaat uit twee stukken: vooreerst uit een benedencilindertje met van onderen een dikken buitenrand; hierin zijn aanwezig zes schroefboringen (in fig. 4 : 1) voor de schroeven, waarmee de schutring met ambroid en naald in de omringende ebonieten plaat h kan worden vastgezet. Het benedencilindertje is ruim passend in de uitholling van het eboniet en wordt daarin veerend omvat door het bovengedeelte van den schutring, dat, behalve twee ruime boringen ter plaatse van de stiften l_1 en l_3, nog is voorzien van eene schroefboring voor de derde stift l_2, die den schermring op de gewenschte potentiaalwaarde brengt. (Zie fig. 4.) De ebonieten plaat zelve is

[1] De electrometer werd in de werkplaats van het Natuurkundig Laboratorium te Groningen vervaardigd door den Heer H. J. Sips, die met groote toewijding de vele moeilijkheden, die zich bij de uitvoering voordeden, op zoo uitstekende wijze wist te overwinnen.

Ook de Heer D. A. Vonk, hoofd van de werkplaats, gaf in menig opzicht waardevolle aanwijzingen.

[2] De N. V. Instrumentfabriek en -Handel voorheen P. J. Kipp en Zonen, Delft (Holland) heeft zich bereid verklaard, bij een voldoend getal aanvragen, den hier beschreven toestel te vervaardigen.

bevestigd aan de onderzijde van de koperen bodemplaat *i* van de meetruimte *c*, door middel van drie koperen schroeven en moeren (fig. 4 : 2; fig. 3: de schroeven links van het midden); deze moeren worden door schroeven tegen het eboniet aangedrukt. Aan de ebonieten plaat is verder verbonden het deksel *k* van den ionisatiecilinder *f*; hiertoe is de ebonieten plaat op zes plaatsen doorboord, zoodat van bovenaf schroeven met verzonken koppen in het deksel geschroefd kunnen worden; deze reiken slechts tot halverwege de dikte van het deksel. (Fig. 4 : 3). Door middel van zes omklapschroeven wordt de bovenrand *l* van den ionisatiecilinder sluitend tegen het deksel aangedrukt. De geel-koperen ionisatiecilinder wordt van boven deels door het deksel afgesloten, deels door één uit twee stukken bestaand koperen bakje, dat in het midden eene opening bevat voor de naald; beide deelen zijn onderling en het buitenste met het deksel verbonden door bajonetsluiting. Het bakje dient om $CaCl_2$ te bevatten, hetgeen het ambroid moet beschermen tegen vocht; tevens is op deze wijze de naald in den ionisatiecilinder, behalve op de zooeven genoemde kleine luchtruimte na, geheel omgeven door metaal, hetgeen bij de meting van ionisatiestroomen wenschelijk is. De bodem van den cilinder bestaat uit een afzonderlijke koperen plaat, die door omklapschroeven tegen den cilinderrand wordt aangedrukt.

Wat het bovengedeelte van den toestel betreft, als het voornaamste hiervan is de koperen meetcilinder *c* te beschouwen, welks afmetingen zoodanig werden gekozen, dat de bovennaald tijdens hare beweging eene goede demping ondervindt. Deze cilinder past in eene ringvormige groef van de bodemplaat en is voorzien van een breeden rand met twee langgestrekte cirkelvormige gleuven, waardoorheen twee schroeven met gekartelden kop den meetcilinder op de bodemplaat vastschroeven ; de meetcilinder kan hierdoor over een vrij grooten hoek worden gedraaid. (Zie fig. 2). Ten einde den toestand binnen den cilinder te kunnen controleeren, en de bovennaald in te kunnen stellen, bevinden zich in den wand van *c*, diametraal tegenover elkaar, twee ovale met celloid bedekte openingen, die kunnen correspondeeren met even groote openingen in een tweeden koperen buiten-cilinder, die draaibaar is, zoodat tijdens de meting de binnenruimte geheel door metaal kon worden afgesloten.

De bodemplaat *i* van de meetruimte *c* is vastgeschroefd op koperen zuilen, die den toestel dragen. Deze rusten op eene driehoekige houten plank, voorzien van door eboniet geïsoleerde stelschroeven.

Aan de ondernaald *b*, die veerend in eene uitholling van *d* sluit, kan een bepaalde stand worden gegeven met behulp van eene graadverdeeling, die op de bodemplaat van *c* is aangebracht.

De bovennaald bestaat uit een reepje aluminiumblad van 0.05 mM. dikte, en is bevestigd aan eene dunne aluminiumstift met spiegel en spiegeldrager; als ophangdraad dient een dun platina Wollastondraadje.

Het naaldsystem is zoo ingericht, dat trillingen, van buiten op het stelsel inwerkende, zoo weinig mogelijk storing teweegbrengen [1]. Ten einde vooreerst zooveel mogelijk traagheidssymmetrie te verkrijgen ten opzichte van het verlengde van den ophangdraad, werd ter plaatse van den spiegel als tegengewicht een even groot aluminiumschijfje van gelijke massa aangebracht. Verder werd ook bijzondere zorg besteed aan den vorm der dunne verbindingshaakjes van stift en draad; ten slotte werden de vlakken van spiegel en naald loodrecht ten opzichte van elkaar geplaatst [2]. Met deze voorzorgen gelukte het eene mooie, rustige naaldbeweging te verkrijgen.

De omvattende koperen buis met venster is van boven voorzien van een ebonieten torsiekop en van eene inrichting om de bovennaald hooger of lager te kunnen stellen, zonder deze eene draaiing te geven.

Over de inrichting van en de wijze waarop de drie stiften (zie vooral fig. 4) door het eboniet de naald of schermring kunnen raken, dient nog het volgende te worden gezegd: stift l_1 is die, welke, de benedennaald $b + d$ aanrakende, deze vóór de meting op de gewenschte potentiaalwaarde brengt; bij den aanvang van de meting wordt deze aanraking opgeheven en kan aan de dan geïsoleerde naald de lading van den ioninatiestroom worden toegevoerd. De stift is van koper en voorzien van eene fijne platinapunt ten einde van een zuiver contact met de platinanaald verzekerd te zijn. Om nu van af de plaats van den waarnemer achter den kijker het isoleeren van de naald te kunnen bewerkstelligen, bevindt zich de stift in een koperen buisje, dat vast in het eboniet kan worden geschoven; dit buisje is aan de beide uiteinden door koperen dopjes afgesloten, elk voorzien van een ronde opening, waardoorheen de stift zonder veel wrijving kan worden bewogen; rondom de stift tusschen het buitenste dopje en eene verdikking van de stift is een stalen spiraalveer geschoven, die gespannen wordt bij het naar buiten trekken der stift. De inrichting is nu zóó gekozen, dat een gewicht, aan een koord over een katrol geslagen, de stift naar buiten trekt, daardoor het contact met de naald verbreekt, terwijl bij het opheffen

[1] Zie hiervoor o.a. H. E. J. G. du Bois en H. Rubens: Wied. Ann. **48**, p. 236. 1893.

[2] In fig. III werden voor de duidelijkheid van de teekening deze vlakken parallel aan elkaar gesteld.

van het gewicht de veer dit contact herstelt; dit opheffen en weder laten zakken van het gewicht kan vanuit de verte door een koord over katrol geschieden.

De stift l_2, die den schutring op potentiaal brengt, is bevestigd in een buisje van eboniet, dat door een omringend koperen cilindertje in den ebonietboring is vastgezet. Stift l_3 doet enkel dienst bij capaciteitsmetingen (Harmsmethode), en is vervaardigd uit koper met platinapunt; van het omringend koperen buisje is het geïsoleerd door twee kleine stukjes ambroid; hieromheen bevindt zich tenslotte een evenals boven dienstdoende koperen cilindertje.

Aan het einde der stiften zijn verbindingsschroefjes aangebracht ter bevestiging van de noodige toeleidingsdraden naar de accumulatorenbatterij; ook de schroef van den torsiekop, de bodemplaat i en de bodemplaat van den ionisatiecilinder f zijn van dergelijke schroeven voorzien, teneinde de bovennaald a, de meetruimte c, den ionisatiecilinder f op de gewenschte potentiaalwaarden te brengen.

Waar op bovenstaande wijze de inrichting van den electrometer nader is aangegeven, dienen daarbij nog enkele bijzonderheden te worden vermeld; deze houden verband met een bijzonder doel, waarvoor de toestel moet worden gebezigd. Wenscht men dezen n.l. te gebruiken voor het meten van de radioactiviteit van emanaties, zoo moet de ionisatiecilinder worden leeggepompt en dus hermetisch kunnen worden gesloten. Deze cilinder zou, zonder dat men hierbij bijzondere voorzorgen in acht neemt, langs verschillende wegen met de buitenlucht in gemeenschap staan, o.a. langs de as en de wanden van het ambroidcilindertje; om dit te voorkomen is de naald in het benedenste ambroidcilindertje luchtdicht gekit, terwijl tusschen het laatste en den bovenrand van het benedencilindertje van den schutring eene ringvormige holte met piceine is volgegoten (zie fig. 3). Vervolgens werd een lekken langs den benedenrand van den schutring en verder zoowel langs de schroeven 1 als naar het midden, voorkomen, door het aanbrengen van een gummiring (in fig. 3 de eerste aangegeven ring vanaf het midden), die nauw-passend in een ringvormige groef van het eboniet, aangebracht een weinig buiten de schroeven 1, het binnendringen van lucht belet. Op dergelijke wijze voorkomt een tweede gummiring, zich bevindende aan den binnenkant van de schroeven 2 (zie fig. 3), een lekken vanuit den cilinder langs deze schroeven of naar den buitenrand.

De schutring g is aan den benedenkant behalve van een breeden buitenrand, nog voorzien van een smallen, naar binnengaanden rand, teneinde te voorkomen, dat het ambroid tengevolge van het drukverschil der lucht naar binnen wordt gedrukt.

Vervolgens heeft de sluiting van den cilinder van boven (door het deksel K), evenals van onderen (door de koperen bodemplaat) onder tusschenkomst van gummiringen plaats.

In den wand van den ionisatiecilinder bevinden zich hermetisch sluitende glaskranen voor aan- en afvoer van lucht of emanatie.

Met al de bovengenoemde voorzorgen bleek het mogelijk met de pomp (de nieuwe zuigerpomp van Gaede) den kwikdruk binnen den cilinder tot op 2 m.M. te verlagen, terwijl deze eerst na verloop van drie dagen met 1 m.M. was verhoogd, hetgeen voor het beoogde doel meer dan voldoende is.

Betreft de meting echter het onderzoek van vaste stoffen (directe methode), die men snel moet kunnen verwisselen en waarbij zooveel mogelijk vernieuwing van lucht moet worden vermeden, dan wordt de bodemplaat vervangen door een ring, (zie hiervoor fig. 5) dragende aan de onderzijde, op twee diametraal tegenover elkaar gelegen plaatsen, twee platte geelkoperen rails, waarlangs een plaat met verdiepten bodem en zwaluwstaartvormig afgewerkte zijkanten kan geschoven worden, die den bodem van den ionisatiecilinder vormt. Een tweede eveneens bewerkte plaat kan langs dezelfde rails geschoven worden en de eerste vervangen. De ring wordt door twee der omklapschroeven tegen den cilinder aangedrukt.

Enkele bijzonderheden over isolatie en opstelling:

Ten einde de deugdelijkheid der isolatie van de onderñaald door het ambroid na te gaan werden nog verschillende proeven genomen; zoo werd aan den schutring eene spanning gegeven van $+ 10$ Volt, f op dezelfde spanning gebracht als b: (0 Volt) teneinde een ionisatiestroom te vermijden, b daarna geïsoleerd, zoodat een opladen van b slechts het gevolg kon zijn van een overgaan van lading van den schutring over het barnsteen naar b. Bij een gevoeligen ladingstoestand bedroeg de naaldverplaatsing niet meer dan $\pm$ 1 à 2 m.M. per minuut. Wanneer we in aanmerking nemen, dat bij de metingen het spanningsverschil tusschen b en schutring zeer gering is, immers de laatste wordt op $V = 0$ gehouden, en dat de potentiaal-verhooging voor b gedurende de meting slechts eene geringe fractie van een Volt bedraagt, zoo blijkt hieruit voldoende, hoe uitstekend het ambroid de naald isoleert, en een hierdoor ontstaand „lek” dus niet in aanmerking komt.

Wat de opstelling van toestel, ladingsbatterij enz. betreft, deze is zoodanig, dat van af de plaats bij den kijker de noodige manipulaties voor het in gereedheid brengen van de metingen kunnen worden bewerkstelligd.

Vooreerst bevinden zich hier onder het bereik van den waarnemer de accumulatorenbatterij, vanwaar vier draden uitgaan, ten einde *a*, *b*, *c* en *f* op spanning te kunnen brengen. De verbinding met *a*, *b* en *f* is eene directe, daar deze geleiders steeds tot de spanning van een geheel aantal accumulatoren worden opgeladen; *c* daarentegen ontvangt juist die potentiaalwaarde, die noodig is om, na het laden van *a*, de naald weer in ongetordeerden stand terug te doen keeren. Daarvoor wordt met behulp van een grooten schuifweerstand, waardoor een zwakke stroom wordt gevoerd van een accumulator, welks éene pool verbonden is met het uiteinde eener accumulatoren batterij de juiste voor *c* verlangde spanning afgetakt. Door den kijker den naaldstand observeerende, kan men gelijkertijd door verschuiving aan het weerstandscontact deze spanning naar willekeur regelen.

Is dan op deze wijze aan den toestel de een of andere ladingstoestand meegedeeld, *f* op spanning gebracht, dan kan de meting beginnen, door enkel *b* van uit de verte te isoleeren met behulp van het bovenbeschreven katrolsysteem.

Theorie van den toestel:

In de laatste jaren zijn tal van nieuwe electrometers geconstrueerd, die meerendeels groote gevoeligheid bezitten en als wijzigingen zijn te beschouwen van twee der voornaamste principes, die tot dusver bekend zijn, n.l. dat van den „kwadrantelectrometer" van W. THOMSON en het principe, gerealiseerd in den „HANKEL-BOHNENBERGER" electrometer. Tot de eerste behooren o. a. de meetinstrumenten van: DOLEZALEK [1]), MÜLLY [2]), HOFFMANN [3]), PARSON [4]), tot het tweede principe die van LUTZ en EDELMANN [5]) ELSTER en GEITEL [6]), WULF [7])

In al deze electrometers zijn aanwezig, behalve het gedeelte van het meetsysteem, dat tot de te onderzoeken spanning wordt geladen, nog twee geleiders, die tijdens de meting op constante potentiaalwaarde worden gehouden. De hier beschreven electrometer bezit wel is waar deze laatste eigenschap, maar is toch tot geen der genoemde principes terug te brengen; hij gelijkt eenigszins in vorm op het antieke meetinstrument van KOHLRAUSCH-DELLMAN [8]), waarbij ook voorkomt eene cilindervormige meetruimte, waarbinnen zich

1) F. DOLEZALEK, Ann. d. Phys. 26, p. 312, 1908.
2) C. MÜLLY, Phys. Z. 14, p. 237, 1913.
3) G. HOFFMANN, Ann. d. Phys. 52, afl. 7, p. 665, 1917.
4) A. L. PARSON. Phys. Rev. N. S. Vol VI. p. 390, 1915.
5) C. W. LUTZ, Phys. Z. 9, p. 100, 1908.
6) J. ELSTER en H. GEITEL, Phys. Z. 10, p. 664, 1909.
7) THEOD. WULF, Phys. Z. 15, p. 250, 1914.
8) Pogg. Ann. Bd. 72.

twee metaalnaalden bevinden. Daar deze naalden echter tezamen tot de te bepalen spanning worden opgeladen en dientengevolge elkaar afstooten, zoo betreft de hier bedoelde gelijksoortigheid niet het meetprincipe, doch slechts het uiterlijk voorkomen beider instrumenten, en is het systeem KOHLRAUSCH-DELLMANN meer te beschouwen als eene verwezenlijking van het eenvoudige bladelectroscoop-principe met gebruikmaking van de torsie.

Bij den hier betreffenden electrometer werd gestreefd naar eene combinatie van de volgende voorwaarden:

1) eenvoud van inrichting van het stelsel (zie I, blz. 22 en 26),

2) groote gevoeligheid, door gebruik te maken van de geringe torsiekracht van dunne draden,

3) een zoo gunstig mogelijk partij trekken van de krachtlijnen, die ontstaan bij ladingstoevoer aan het systeem, wat betreft het bewegingseffect op den bewegelijken geleider.

Wat de derde voorwaarde aangaat, zoo werden in verband hiermee in mededeeling I reeds de motieven aangegeven, waarom het mij toescheen, het principe van den kwadrantelectrometer geheel te moeten verlaten [1]) (zie I, blz. 26); tevens werd in het licht gesteld, dat het voordeel van het verkregen systeem in dit opzicht hierdoor was verkregen, dat de krachtlijnen, die door ladingsaanvoer aan het stelsel verandering ondergaan, voornamelijk op de éene verticale zijde van de bovennaald aangrijpen, d. w. z. voornamelijk *bewegingseffect* zullen veroorzaken.

Laat ik daaraan toevoegen, dat, nu de inrichting zoodanig was geworden, dat zij een asymmetrisch karakter vertoonde, daarmee gelijkertijd het ,,labiliseeringsprincipe'' in het systeem was ingevoerd, hetgeen op zichzelf beschouwd, *onder zekere voorwaarden,* een overwegend voordeel oplevert in verband met de gevoeligheid van den toestel, zooals uit de hier volgende beschouwingen nog nader zal blijken.

Daarvoor is het noodzakelijk te beginnen met rekenschap te geven van het gedrag van den electrometer in de verschillende ladingstoestanden, gelijk deze worden gerealiseerd, alvorens de meting plaats vindt. Onderstellen we daartoe, dat den toestel een dier ladingstoestanden is meegedeeld, b.v. $a + 12$ Volt, b 0 Volt, $c - 4$ Volt, draad *ongetordeerd,* hoek der naalden 30° (zie 1). Het optredende evenwicht berust dan in het kort op het volgende: ten gevolge van het laden van a op 12 Volt — zoo men b en c nog eerst op 0 Volt onderstelt — ontstaat eene grootere dichtheid van krachtlijnen

---

[1]) Het bezwaar van het horizontaal vleugeloppervlak geldt voor de meting van *bepaalde* hoeveelheid lading, natuurlijk niet van vaste potentiaalwaarden.

tusschen *a* en *b* dan tusschen *a* en *c*, als gevolg van geringeren afstand *a*—*b* in verhouding tot dien van *a*—*c*; daardoor zal op *a* een resulteerend electrisch koppel gaan aangrijpen, dat echter kan worden gecompenseerd door een tweede electrisch koppel in tegengestelde richting, dat optreedt tengevolge van het laden van *c* tot negatieve potentiaalwaarde (—4 Volt); *b* toch werkt als scherm voor de krachtlijnen *a*—*c*, (zie hiervoor nog I, blz. 24 en 25). Denkt men zich in dezen toestand de naald *zonder* torsie opgehangen, zoo zal, in theorie althans, het evenwicht nog blijven bestaan; dit evenwicht is echter labiel; immers bij constante potentialen zal bij een geringe draaiing van de bovennaald in de richting waarin de hoek met *b* kleiner wordt, de dichtheid der krachtlijnen tusschen *a* en *b* toenemen, en daardoor een resulteerend electrisch koppel ontstaan in den zin van de bewegingsrichting. Evenzeer zal het evenwicht labiel zijn in de tegenovergestelde richting, daar bij het grooter worden van den afstand *a*—*b*, de invloed van *b* kleiner zal worden en de invloed van de negatieve potentiaalwaarde van *c* zal overwegen. De torsie van den ophangdraad van de naald echter kan, bij voldoende grootte, een koppel leveren, waardoor het evenwicht stabiel wordt; het torsiekoppel kan echter ook eene waarde hebben, zóó, dat het niet opweegt tegen genoemde electrische koppels, in welk geval het evenwicht labiel blijft. Er bestaan nu bij bepaalde hoogte en hoek der naalden twee omstandigheden, waardoor deze gevallen worden bepaald:

1. de grootte van de kracht van torsie, dus de dikte en aard van ophangdraad;

2. de ladingstoestand; bij dezen kan men n.l. onderscheiden „hooge" en „lage" ladingstoestanden, hieronder te verstaan zulke, waarbij het potentiaalverschil *a*—*b* groot of klein is; zoo is b.v. de toestand (*a* + 30 Volt, *b* 0 Volt, *c*—8 Volt) een hoogere ladingstoestand dan (*a* + 12 Volt, *b* 0 Volt, *c*—4 Volt).

De beteekenis van omstandigheid 1 is uit zichzelf voldoende duidelijk; wat 2 betreft, zoo men bij bepaalden draad steeds hoogere ladingstoestanden tracht te realiseeren, zal ten slotte het evenwicht van stabiel, labiel worden. Bij een hoogeren ladingstoestand toch, zal de dichtheid der krachtlijnen tusschen *a* en *b* en dus ook die der krachtlijnen tusschen *a* en *c*, (immers daarbij ook grooter potentiaalverschil *a*—*c*) steeds grooter zijn; dan zal dus tevens het optredende electrisch koppel tengevolge van eene onderstelde geringe verplaatsing van de naald meer gaan bedragen, zoodat het torsiekoppel dit electrisch koppel bij voldoenden, hoogen ladingstoestand ten slotte niet meer zal kunnen compenseeren. Natuurlijk zijn het de gestabiliseerde toestanden,

die voor de metingen dienst doen; toch is het practisch mogelijk het labiele evenwicht met torsie te benaderen, waarbij interessante verschijnselen optreden: zoo men b.v. onder het overigens gelijk houden van omstandigheden den ladingstoestand steeds gaat verhoogen, zoo zal het ten slotte niet meer mogelijk zijn de naald in of nabij het evenwichtspunt (ongetordeerd) een vasten stand te geven; schijnbaar is het dan soms alsof de naald geheel in rust verkeert, toch begint ze de ondernaald te naderen, eerst met een zeer geringe snelheid, die steeds grooter wordt, zoodat het beeld van de schaal in een kort oogenblik uit het gezichtsveld van den kijker verdwijnt; de parallelstand van de naalden wordt dan nagenoeg bereikt. Dergelijke toestanden zijn in mededeeling I bedoeld, wanneer daar sprake is van een „doorslaan" van de naald.

Waar hiermee van het gedrag van den electrometer in de verschillende *ladingstoestanden* is rekenschap gegeven, zoo blijft nog over, het gedrag voor de verschillende *meettoestanden* na te gaan, waarbij ook het belang van het labiliseeringsprincipe aan het licht zal treden.

Onder het daarbij voorkomende begrip van capaciteit zou ik willen verstaan datgene, dat PULGAR en WULF [1]) noemen: de „totale" capaciteit van den geleider, welk begrip door deze wordt gebruikt voor gevallen gelijk de ook hier beschouwde, waarvoor het begrip van capaciteit, gelijk MAXWELL dit geeft, niet toereikend is; immers de geleiders a en c bevinden zich niet op 0 Volt; ook blijft de hoek der naalden niet constant.

Vervolgens wensch ik de capaciteit (zie mededeeling I blz. 29) te splitsen in: 1 nuttige en 2 schadelijke capaciteit; onder 1 te verstaan dat gedeelte, dat op het bewegend effect van a van invloed is; onder 2 dat deel, dat dezen invloed mist en dus voor de meting slechts nadeel beteekent.

Wat dan de metingen betreft, zoo zal de gevoeligheid stijgen met hoogere ladingstoestanden. Om dit te doen uitkomen, vergelijken we b.v. de metingen bij de twee volgende toestanden: Toestand I: (+ 8, 0, —4) Volt en toestand II: (+ 14, 0, —6) Volt, en onderstellen b geïsoleerd, zoodat een gedachte ionisatiestroom de ondernaald $b + d$ positief oplaadt (f op + 80 Volt b.v). Wat zal dan het effect in beide gevallen zijn van een *bepaalden gelijken* ladingstoevoer?

De potentiaalwaarde van b zal stijgen, het aantal krachtlijnen tusschen a en b neemt daarmee af, waardoor zich de bovennaald van de ondernaald verwijdert. Tengevolge van het zich verwijderen van het positief geladen lichaam a van b, zal een deel van de negatieve

1) J. DEL PULGAR en TH. WULFF Ann. d. Phys. 30, pg. 700, 1909.

influentielading op b, die in den evenwichtstand daar gebonden werd door a, in vrijheid worden gesteld en dientengevolge zich over het nu geïsoleerde systeem $b+d$ moeten verspreiden. De invloed hiervan zal vooreerst bestaan in eene potentiaalverlaging van b, waardoor de potentiaalwaarde van b minder stijgt, dan uit den ladingsaanvoer op zichzelf zou volgen. Deze invloed doet zich het sterkst gelden in geval II, waarbij, wegens grooter potentiaalverschil tusschen a en b, eene grootere hoeveelheid influentielading in vrijheid komt, zoodat ook de daardoor veroorzaakte potentiaalverlaging meer zal bedragen. Maar nog in ander opzicht is de rol der influentielading in het oog te vatten: zoodra toch deze zich van b verbreidt over $b+d$, beteekent dit *op zichzelf* weer een *afname* van krachtlijnen tusschen a en b, d.w.z. een *bewegingseffect* op de naald. Het resultaat dezer beschouwing is dus, dat de verplaatsing van de bovennaald a voor een deel slechts het gevolg zal zijn van directen aanvoer van lading uit den ionisatiestroom, doch tevens voor een deel moet worden beschouwd als gevolg van de verplaatsing van influentielading op het systeem.

Waar dus deze verplaatsing het aanzienlijkste is, d.i. in geval II, zal het bewegingseffect op de naald het sterkst, de ladingsgevoeligheid dus het grootst zijn.

In mededeeling I is bovenstaande verklaring op eenigszins andere wijze ingekleed; daar werd n.l. gezegd, dat de grootere gevoeligheid in II daarvan het gevolg zou zijn, dat het grooter worden van de capaciteit van $b+d$ voornamelijk beteekent het grooter worden van de nuttige capaciteit van het stelsel, waardoor de ladingsgevoeligheid zal toenemen. Ten einde dit nader toe te lichten, wil ik terugkeeren tot het reeds hierboven meegedeelde, dat n.l. door de verplaatsing van influentielading ten gevolge van de beweging van a, de potentiaalverhooging van b geringer uitvalt dan uit den ladingsaanvoer op zichzelf beschouwd zou volgen. Wanneer echter door dien invloed een bepaalde ladingsaanvoer geringere potentiaalverhooging veroorzaakt dan zonder deze het geval zou zijn, beteekent dit op zichzelf, dat de capaciteit van $b+d$ daardoor is vergroot. Deze capaciteitsvergrooting nu is van voordeel voor de ladingsgevoeligheid van het systeem en wel omdat die capaciteitsvergrooting betreft het vergrooten van de nuttige capaciteit van $b+d$. Denkt men zich n.l. het verschijnsel in twee phasen na elkaar te verloopen (practisch grijpen deze in elkaar):

I: de *positieve* aangevoerde lading verdeelt zich over $b+d$; de bovennaald draait over den daaraan beantwoordenden hoek;

II: de door die beweging bij b vrijgekomen *negatieve* influentielading verspreidt zich over $b+d$.

Het effect van I en II tezamen komt dan op hetzelfde neer, alsof slechts I plaats vond, doch daarbij een grooter gedeelte van de aangevoerde lading naar die plaatsen van *b* zich begeeft, waar juist de influentielading in geval II zou vrijkomen. Op deze wijze komt m.i. duidelijk uit, dat de invloed van phase II werkelijk bestaat in een grooter worden van de nuttige capaciteit van *b*. In den ladingstoestand (+ 14, 0, —6) wordt die nuttige capaciteit door de beweging nog meer vergroot dan in den ladingstoestand (+ 8, 0, —4); daaruit volgt, dat in dien toestand ook de ladingsgevoeligheid meer zal bedragen, omdat, gelijk ook reeds in mededeeling I werd medegedeeld, de ladingsgevoeligheid natuurlijk des te grooter zal zijn, naarmate een grooter gedeelte van de aangevoerde lading een verandering in de krachtlijnen tusschen *a* en *b* veroorzaakt, waarmede een bewegingseffect gepaard gaat.

Aan het gebruiken van steeds hoogere ladingstoestanden worden ten slotte grenzen gesteld, wanneer n.l. het reeds boven beschreven geval van labiliseering intreedt. Een zoo dicht mogelijk naderen tot dit labiele evenwicht is voor de gevoeligheid natuurlijk het meest gunstig, omdat dan (zie boven) het bewegingseffect op de naald voornamelijk het gevolg zal zijn van verplaatste influentielading en slechts voor een gering deel van den ladingsaanvoer zelve. Het labiliseeringsprincipe komt ook in enkele andere electrometers voor, o.a. in die van Wulf, Wilson (Kipsysteem), terwijl de electrometer van Hoffmann juist eene zóódanige gunstige verandering van den binant-electrometer beoogt, dat genoemd principe daardoor in het systeem werd ingevoerd, voor welk doel de vorm der naald op bijzondere wijze werd gekozen.

Toch is de opvatting, als zou het labiliseeringsprincipe op zichzelf de grootst mogelijke gevoeligheid in een systeem waarborgen, mijns inziens niet juist; van groot belang blijft ook bij toepassing van dit principe nog de verhouding van nuttige tot schadelijke capaciteit. Denkt men zich b.v. eens dat in het stelsel $b + d$, d een groote capaciteit bezit (d.i. schadelijke) dan zal wel nabij den labielen ladingstoestand, voor de verandering in den loop der krachtlijnen tusschen *a* en *b*, op zichzelf beschouwd, dus voor het bewegingseffect van de naald een zeer geringe ladingstoevoer noodig zijn, doch zal gelijkertijd de naald *d* nog veel lading voor zich opeischen; anders gezegd, hoewel de nuttige capaciteit bij den labielen toestand sterk is vergroot, toch komt de schadelijke ook dan nog belangrijk in aanmerking. Dit bezwaar geldt vooral dan, wanneer die schadelijke capaciteit in het stelsel evenals de nuttige den invloed van het labiliseeren mede ondergaat. Onderstelt men b.v. eens, dat *a* bestaat uit een horizontaal

geplaatst schijfje, dan zal een deel van de capaciteit van *b* betrekking hebben op krachtlijnen gaande van *b* naar het *horizontale* vlak van *a* (d.i. schadelijke capaciteit). Ook deze krachtlijnen zullen dan tengevolge van de *beweging* verandering ondergaan, d. w. z. dat ook deze schadelijke capaciteit bij het overgaan naar hoogere ladingstoestanden steeds grooter zal worden, hetgeen op zichzelf nadeelig is. Uit deze beschouwing volgt, dat het voordeel van labiliseeren nog aan eene voorwaarde is gebonden; het optimum ligt in den volgenden regel opgesloten: de grootste ladingsgevoeligheid in een systeem zal worden verkregen bij een zoo dicht mogelijk naderen tot den labielen toestand; tevens zal het bedrag van de schadelijke capaciteit zoo gering mogelijk moeten zijn, en deze vooral niet den invloed van het labiliseeren moeten ondervinden.

Wat nog de capaciteit van het geheele stelsel tezamen aangaat, zoo kunnen zich eigenaardige verhoudingen bij de verandering van deze voordoen. We zagen reeds, dat bij positieven ladingsaanvoer de door de naaldbeweging verplaatste influentielading de potentiaalverhooging van het stelsel tegengaat; zoo kan dan het geval voorkomen, dat de potentiaalverhooging door dien invloed juist wordt gecompenseerd d.i. het stelsel zou dan oneindig groote capaciteit bezitten; dit geval zal zich o.a. voordoen, wanneer de schadelijke capaciteit van het stelsel een gering bedrag bezit. Gaat men dan nog tot hooger ladingstoestanden over, dan zal bij positieven ladingsaanvoer zelfs potentiaalverlaging ontstaan, d.i. negatieve capaciteit bestaan voor het stelsel.

Wat den hier beschreven electrometer betreft, zoo meen ik in verband met de hier gegeven beschouwingen gunstige resultaten te hebben verkregen.

Ten einde nog nadere gegevens te leeren kennen over de verhouding van nuttige en schadelijke capaciteit bij de verschillende ladingstoestanden in dit systeem, werden nog proeven ingericht, welke echter nog niet als geëindigd kunnen worden beschouwd; ook omtrent den invloed van de dikte van ophangdraad en wijziging van naaldvorm is nog een nader onderzoek in voorbereiding.

Natuurkundig Laboratorium
der Rijks-Universiteit te Groningen.

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt eene mededeeling aan mede namens den Heer J. DROSTE: „*De beweging van een stelsel lichamen onder den invloed van hunne onderlinge aantrekking, behandeld volgens de theorie van* EINSTEIN." II.

§ 13. Wij gaan nu γ_{44} berekenen in een punt binnen het lichaam, welks bewegingsvergelijkingen wij willen leeren kennen. Dit lichaam noemen wij A, de overige lichamen A_1, A_2, enz. De snelheidscomponenten van A zijn ξ, η, ζ, van A_i algemeen ξ_i, η_i, ζ_i. De tijd x_4 heete voortaan t.

Daar

$$\Delta \int \frac{\varkappa s r d\tau}{4\pi} = 2 \int \frac{\varkappa s d\tau}{4\pi r} = -2\chi$$

is, wordt

$$-2\frac{\partial^2 \chi}{\partial t^2} = \Delta \frac{\partial^2}{\partial t^2} \int \frac{\varkappa s r d\tau}{4\pi}$$

en wij vinden zoodoende uit (39)

$$\varkappa^2 \gamma_{44} = \tfrac{1}{2} c^2 \chi^2 - \tfrac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \int \frac{\varkappa s r d\tau}{4\pi} - \tfrac{1}{4} \varkappa^2 c^2 \int \frac{s^2 [3R^2 - \frac{5}{3}(x^2+y^2+z^2)] d\tau}{4\pi r}$$

$$- 2\varkappa \int \frac{v^2 s d\tau}{4\pi r} + \varkappa c^2 \int \frac{s \chi' d\tau}{4\pi r} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (40)$$

Hierbij moeten de integralen worden uitgestrekt over elk der lichamen, die daarbij als bolvormig mogen worden opgevat; x, y, z beteekenen rechthoekige coördinaten, die nul zijn in het middelpunt van het lichaam waarover moet worden geïntegreerd.

De waarde van γ_{44}, die wij uit (40) zullen berekenen, zal moeten dienen voor de berekening van $\left(\frac{\partial L}{\partial x_c}\right)_w$ in (14). In § 18 zullen wij zien dat γ_{44} tot deze grootheid de bijdrage

$$-\tfrac{1}{2} \frac{\varkappa^2 s}{c} \frac{\partial \gamma_{44}}{\partial x_c}$$

levert, waaruit wij kunnen besluiten dat, wegens de integratie, die in (14) over A moet geschieden, in (40) de termen die even functies van x, y en z zijn, mogen worden weggelaten.

Berekenen wij nu in (40) eerst de integralen die over het beschouwde lichaam A zelf worden uitgestrekt. Uit hetgeen juist werd opgemerkt volgt dat de bijdragen van den derden en den vierden

term mogen worden weggelaten. Wat den tweeden term betreft vindt men gemakkelijk

$$-\tfrac{1}{2}\varkappa s \frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\tfrac{1}{4} R^4 + \tfrac{1}{6} R^2 r^2 - \tfrac{1}{60} r^4\right).$$

De grootheid R die hierin optreedt is veranderlijk (zie § 7), maar van hare verandering mogen wij afzien, daar wij zoodoende slechts grootheden van de derde orde verwaarloozen. Wat r betreft, deze grootheid is eene functie van den tijd, omdat zij den afstand voorstelt van het middelpunt van het zich met de snelheid (ξ, η, ζ) bewegende lichaam tot een onbewegelijk punt, dat op het beschouwde oogenblik ten opzichte van dat middelpunt de coördinaten x, y, z heeft. Daaruit volgt

$$\frac{\partial r}{\partial t} = -\frac{x\xi + y\eta + z\zeta}{r},$$

$$\frac{\partial^2 r}{\partial t^2} = \frac{v^2}{r} - \frac{(x\xi + y\eta + z\zeta)^2}{r^3} - \frac{x\dot{\xi} + y\dot{\eta} + z\dot{\zeta}}{r}.$$

De tweede term van (40) blijkt dus hoofdzakelijk termen op te leveren, die even functies van x, y en z zijn en dus mogen worden weggelaten. Er blijft alleen over

$$\varkappa s \left(\tfrac{1}{6} R^2 - \tfrac{1}{30} r^2\right)(x\dot{\xi} + y\dot{\eta} + z\dot{\zeta}).$$

In den vijfden term van (40) stellen wij

$$\chi' = \chi'_0 + \Sigma\,(c = 1, 2, 3)\, x_c \left(\frac{\partial \chi'}{\partial x_c}\right)_0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

waarin de index o er aan moet herinneren, dat de waarde in het middelpunt bedoeld is; x_c zijn de coördinaten t.o.z. van dat middelpunt. Wij mogen nu weer χ'_0 weglaten en vinden dan dat tot den vijfden term van (40) het lichaam A de bijdrage

$$\varkappa c^2 s \left(\tfrac{1}{6} R^2 - \tfrac{1}{10} r^2\right) \Sigma\,(c = 1, 2, 3)\, x_c \left(\frac{\partial \chi'}{\partial x_c}\right)_0 \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

oplevert.

Voor den eersten term in (40) schrijven wij

$$\tfrac{1}{2} c^2 \left(\chi_e^2 + 2\,\chi_e\,\chi' + \chi'^2\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

en mogen hierin $\frac{1}{2} c^2 \chi_e^2$ weglaten. In den tweeden term van (43) gebruiken wij de substitutie (41), waarbij wij den term $c^2 \chi_e \chi'_0$ mogen weglaten, en vinden zoo, wegens (30),

$$-\tfrac{1}{2}\varkappa c^2 s \left(R^2 - \tfrac{1}{3} r^2\right) \Sigma\,(c = 1, 2, 3)\, x_c \left(\frac{\partial \chi'}{\partial x_c}\right)_0.$$

In het tweede lid van (40) leveren dus de eerste term en de integralen over A de bijdrage

$$\varkappa s\left(\tfrac{1}{6}R^2-\tfrac{1}{30}r^2\right)(x\dot{\xi}+y\dot{\eta}+z\dot{\zeta})+\tfrac{1}{2}c^2\chi'^2+$$

$$+\varkappa c^2 s\left(-\tfrac{1}{3}R^2+\tfrac{1}{15}r^2\right)\Sigma\,(c=1,2,3)\,x_c\left(\frac{\partial\chi'}{\partial x_c}\right)_0.$$

§ 14. Ten einde nu verder de integralen in (40) over de lichamen A_1, A_2, enz. in beknopten vorm voor te stellen, stellen wij voor het lichaam A_i

$$\tfrac{1}{3}\varkappa s_i R_{0i}^3=\alpha_i\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

waarin R_{0i} de constante grootheid voorstelt, die bepaald is door de voorwaarde

$$\tfrac{4}{3}\pi R_{0i}^3\frac{\mu_i}{c}=\int\limits_{(i)}\varrho\, d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

Van deze grootheid R_{0i} wijkt R_i slechts in termen van de eerste orde af en wij mogen in alle termen van de tweede orde R_i door R_{0i} en op overeenkomstige wijze voor het lichaam A ook R door R_0 vervangen. Noemen wij nog r_i den afstand der middelpunten van A_i en A, dan wordt

$$-\tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\int\frac{\varkappa s r\, d\tau}{4\pi}=-\tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}(\Sigma\alpha_i r_i)=-\tfrac{1}{2}\,\Sigma\,\alpha_i\frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2},$$

waarbij elk lichaam A_1, A_2, enz. eene bijdrage tot de som levert.

Voor de overige integralen van (40) vinden wij, daar wegens (28) en (44) tot in termen van de eerste orde

$$\chi'=-\Sigma\frac{\alpha_i}{r_i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

is,

$$-\tfrac{3}{2}c^2\,\Sigma\frac{\alpha_i^2}{R_i r_i}-2\,\Sigma\frac{\alpha_i}{r_i}v_i^2+c^2\,\Sigma\frac{\alpha_i}{r_i}\chi_i'.$$

Alle termen samengenomen, vinden wij

$$\frac{\varkappa^2}{c^2}\overline{\gamma}_{44}=\frac{\varkappa s}{c^2}\left(\tfrac{1}{6}R_0^2-\tfrac{1}{30}r^2\right)(x\dot{\xi}+y\dot{\eta}+z\dot{\zeta})+\tfrac{1}{2}\chi'^2+$$

$$+\varkappa s\left(-\tfrac{1}{3}R_0^2+\tfrac{1}{15}r^2\right)\Sigma\,(c=1,2,3)\,x_c\left(\frac{\partial\chi'}{\partial x_c}\right)_0-$$

$$-\tfrac{1}{2}\,\Sigma\frac{\alpha_i}{c^2}\frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2}-\tfrac{3}{2}\,\Sigma\frac{\alpha_i^2}{R_{0i}r_i}-2\,\Sigma\frac{\alpha_i}{r_i}\frac{v_i^2}{c^2}+\Sigma\frac{\alpha_i}{r_i}\chi_i', \quad . \quad ; \quad (47)$$

waarin de streep boven γ_{44} er aan herinneren moet, dat termen die later wegvallen, reeds nu zijn weggelaten.

§ 15. Wij moeten nu $\mathfrak{T}_c^4$ berekenen. Uit (20), (1), (2) en (3) volgt

$$\mathfrak{T}_c^4=(p+\sqrt{-g}\,.\,s)\,\Sigma\,(a)\,g_{ca}\,v_a:\Sigma\,(ab)\,g_{ab}\,v_a\,v_b$$

en hieruit, wegens (37), (27) en (32),

$$\mathfrak{T}_c{}^4 = s\left[-\frac{v_c}{c} + 3\chi\frac{v_c}{c} - 2\,\Sigma\,\psi\frac{v_c}{c} - \frac{v^2 v_c}{c^3} - \tfrac{1}{12}\varkappa s\,(R^2 - r^2)\frac{v_c}{c}\right], \quad (48)$$

nauwkeurig tot in termen van de orde $1\frac{1}{2}$.

§ 16. Berekenen wij thans de stralen der bollen. Indien wij (45) voor het lichaam A opschrijven en het tweede lid berekenen met behulp van (35), daarbij in het oog houdend, dat de integratie moet geschieden over eene ellipsoïde met de halve assen R, R en $R\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$, dan vinden wij, daar wegens (30)

$$\chi = \chi' - \tfrac{1}{2}\varkappa s\,(R^2 - \tfrac{1}{3}r^2)$$

is,

$$R^3 = R_0{}^3\,(1 - \tfrac{3}{5}\varkappa s\,R_0{}^2 + \tfrac{3}{2}\chi').$$

Hierin is $R_0{}^2$ inplaats van R^2 gezet, hetgeen blijkbaar geoorloofd is.

§ 17. Wij moeten nu de gevonden uitkomsten in (14) substitueeren en beginnen daartoe met de berekening van $\int \mathfrak{T}_c{}^4\,d\tau$. Om opeenhooping van indices te vermijden, kiezen wij den index $c = 1$, waardoor wegens (48)

$$-\mathfrak{T}_1{}^4 = s\left[\frac{\xi}{c} - 3\chi\frac{\xi}{c} + \frac{v^2\xi}{c^3} + 2\,\Sigma\,\psi\frac{\xi}{c} + \tfrac{1}{12}\varkappa s\frac{\xi}{c}(R^2 - r^2)\right]$$

wordt. Wij vervangen nu in den tweeden term χ door $\chi_e + \chi'$ of, volgens (30) en (46), door

$$-\tfrac{1}{2}\varkappa s\,(R^2 - \tfrac{1}{3}r^2) - \Sigma\frac{a_i}{r_i};$$

in den vierden term nemen wij voor $\psi\,\xi$ achtereenvolgens

$$\chi_e\,\xi, \quad -\frac{a_1\xi_1}{r_1}, \quad -\frac{a_2\xi_2}{r_2}, \quad \text{enz.}$$

Wij vinden zoo voor de gemiddelde waarde van $-\mathfrak{T}_1{}^4$ over den bol R

$$s\left(\frac{\xi}{c} + \frac{v^2\xi}{c^3} + 3\frac{\xi}{c}\,\Sigma\frac{a_i}{r_i} + \tfrac{13}{30}\varkappa s\,R_0{}^2\frac{\xi}{c} - 2\,\Sigma\frac{a_i\,\xi_i}{c\,r_i}\right),$$

waarin nog R door R_0 is vervangen. Om de integraal van $-\mathfrak{T}_1{}^4$ over de ellipsoïde te verkrijgen, moet deze uitdrukking met

$$\tfrac{4}{3}\pi R^3\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}} = \tfrac{4}{3}\pi R_0{}^3\,(1 - \tfrac{3}{5}\varkappa s\,R_0{}^2 + \tfrac{3}{2}\chi')\left(1 - \frac{v^2}{2c^2}\right)$$

worden vermenigvuldigd. In verband met (46) wordt de uitkomst, nauwkeurig tot in termen van de orde $1\frac{1}{2}$,

$$-\int \mathfrak{T}_1{}^4\,d\tau = \tfrac{4}{3}\pi R_0{}^3\,s\left(\frac{\xi}{c} + \tfrac{3}{2}\frac{\xi}{c}\,\Sigma\frac{a_i}{r_i} - \frac{a\xi}{2R_0 c} + \frac{v^2\xi}{2c^3} - 2\,\Sigma\frac{a_i\xi_i}{c\,r_i}\right), (49)$$

waarin wij ook voor A, overeenkomstig (44), een grootheid

$$a = \tfrac{1}{3} \varkappa\, s\, R_0^3$$

hebben ingevoerd.

§ 18. Wij gaan nu $\left(\frac{\partial L}{\partial x_c}\right)_w$ berekenen. Uit (4) volgt, in verband met (15),

$$\left(\frac{\partial L}{\partial x_c}\right)_w = -\frac{\partial \sqrt{-g}}{\partial x_c} \varphi\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right) + \frac{P}{\sqrt{-g}} \varphi'\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right) \frac{\partial \sqrt{-g}}{\partial x_c} -$$

$$- \varphi'\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right)\left(\frac{\partial P}{\partial x_c}\right)_w = \frac{p}{\sqrt{-g}} \frac{\partial \sqrt{-g}}{\partial x_c} - \varphi'\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right)\left(\frac{\partial P}{\partial x_c}\right)_w \quad . \quad . \quad (50)$$

In den eersten term moeten beide factoren berekend worden tot in termen van de eerste orde. Wegens (37) en omdat

$$\sqrt{-g} = c\,(1-\chi) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

is, wordt de eerste term van (50)

$$- \tfrac{1}{12} \varkappa\, c\, s^2 \,(R^2 - r^2) \frac{\partial \chi}{\partial x_c} .$$

In den tweeden term van (50) kunnen wij wegens (15)

$$\varphi'\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right) = \frac{p}{P} + \frac{\sqrt{-g}}{P} \varphi\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right)$$

substitueeren en vinden dan

$$\varphi'\left(\frac{P}{\sqrt{-g}}\right) = \tfrac{1}{12} \frac{\varkappa\, s^2}{\mu} (R^2 - r^2) + \frac{s}{\mu} ,$$

nauwkeurig tot in termen van de eerste orde.

Verder is

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_c}\right)_w = \frac{1}{2P}\left(\frac{\partial (P^2)}{\partial x_c}\right)_w$$

en hierin mogen wij

$$\frac{1}{2P} = \frac{1+\chi}{2c\,\mu}$$

nemen, zoodat wegens (3), (2) en (1)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_c}\right)_w = \frac{1+\chi}{2\,\mu} c\varrho^2\, \Sigma\,(ab) \frac{\partial g_{ab}}{\partial x_c} v_a v_b$$

wordt. Voor $a \neq 4$, $b \neq 4$ komt in het tweede lid, wegens (35) en (27)

$$\frac{\mu}{2c} \frac{\partial \chi}{\partial x_c} v^2 ;$$

voor $a = 4$, $b \neq 4$ en $a \neq 4$, $b = 4$

$$\frac{\mu}{c} \Sigma\,(a = 1, 2, 3)\, v_a \frac{\partial g_{a4}}{\partial x_c} .$$

Voor $a = b = 4$ vinden wij, wegens (35) en (38),

$$\tfrac{1}{2}\,\mu c \left(\frac{\partial \chi}{\partial x_c} - 2\,\chi\,\frac{\partial \chi}{\partial x_c} + \frac{v^2}{c^2}\,\frac{\partial \chi}{\partial x_c} + \frac{\varkappa^2}{c^2}\,\frac{\partial \gamma_{44}}{\partial x_c} \right).$$

Substitueeren wij dit alles in (50), dan vinden wij

$$-\left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial x_c}\right)_w = cs \left[\tfrac{1}{2}\,\frac{\partial \chi}{\partial x_c} - \chi\,\frac{\partial \chi}{\partial x_c} + \frac{\partial \chi}{\partial x_c}\,\frac{v^2}{c^2} + \tfrac{1}{8}\,\varkappa s\,(R^2 - r^2)\,\frac{\partial \chi}{\partial x_c} + \right.$$

$$\left. + \Sigma\,(a = 1, 2, 3)\,\frac{v_a}{c^2}\,\frac{\partial g_{a4}}{\partial x_c} + \tfrac{1}{2}\,\frac{\varkappa^2}{c^2}\,\frac{\partial \gamma_{44}}{\partial x_c} \right] \quad . \quad . \quad (52)$$

In de eerste vier termen vervangen wij nu χ door $\chi_e + \chi'$. Tot den 1sten, 3^den^ en 4^den^ term levert dan χ_e eene bijdrage die oneven in x_c is en dus mag worden weggelaten met het oog op de integratie over A. De tweede term wordt

$$-\chi_e\,\frac{\partial \chi_e}{\partial x_c} - \chi_e\,\frac{\partial \chi'}{\partial x_c} - \chi'\,\frac{\partial \chi_e}{\partial x_c} - \chi'\,\frac{\partial \chi'}{\partial x_c}.$$

Hierin geeft de eerste term 0; in den tweeden kan men $\dfrac{\partial \chi'}{\partial x_c}$ door de waarde $\left(\dfrac{\partial \chi'}{\partial x_c}\right)_0$ in het middelpunt vervangen; voor den derden kan men schrijven

$$-\chi'_0\,\frac{\partial \chi_e}{\partial x_c} - \left(\frac{\partial \chi'}{\partial x_c}\right)_0 x_c\,\frac{\partial \chi_e}{\partial x_c}$$

en dan mag men hierin den eersten term weglaten; en voor den vierden term kan men schrijven

$$-\chi'_0 \left(\frac{\partial \chi'}{\partial x_c}\right)_0.$$

Door dit alles gaat (52) over in

$$-\left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial x_c}\right)_w = cs \left[\tfrac{1}{2}\,\frac{\partial \chi'}{\partial x_c} - \chi_e\,\frac{\partial \chi'}{\partial x_c} - x_c\,\frac{\partial \chi'}{\partial x_c}\,\frac{\partial \chi_e}{\partial x_c} - \chi'\,\frac{\partial \chi'}{\partial x_c} + \frac{v^2}{c^2}\,\frac{\partial \chi'}{\partial x_c} + \right.$$

$$\left. + \tfrac{1}{8}\,\varkappa s (R_0^2 - r^2)\,\frac{\partial \chi'}{\partial x_c} + \Sigma\,(a = 1, 2, 3)\,\frac{v_a}{c^2}\,\frac{\partial g_{a4}}{\partial x_c} + \tfrac{1}{2}\,\frac{\varkappa^2}{c^2}\,\frac{\partial \gamma_{44}}{\partial x_c} \right]. \quad . \quad . \quad (53)$$

waarin de index 0 is weggelaten, hoewel χ' en $\dfrac{\partial \chi'}{\partial x_c}$ op het middelpunt van A betrekking hebben.

Wij vervangen nu χ_e, $x_c\,\dfrac{\partial \chi_e}{\partial x_c}$ en $R_0^2 - r^2$ door hunne middelwaarden over den bol, die achtereenvolgens $-\tfrac{3}{5}\,\varkappa s\,R_0^2$, $\tfrac{1}{15}\,\varkappa s\,R_0^2$ en $\tfrac{3}{5}\,R_0^2$ zijn, wegens (30). Door (47) naar x_c te differentieeren en daarna van den eersten en den derden term de middelwaarde over den bol te nemen, vinden wij

$$\frac{\varkappa^2}{c^2}\frac{\partial \overline{\gamma}_{44}}{\partial x_c} = \chi' \frac{\partial \chi'}{\partial x_c} + \tfrac{2}{15}\varkappa s R_0{}^2 \frac{\dot{v}_c}{c^2} - \tfrac{4}{15}\varkappa s R_0{}^2 \frac{\partial \chi'}{\partial x_c} - \tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \frac{\alpha_i}{c^2}\frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} -$$

$$- \tfrac{3}{2}\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \frac{\alpha_i{}^2}{R_{0i} r_i} - 2\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \frac{\alpha_i}{r_i}\frac{v_i{}^2}{c^2} + \frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \frac{\alpha_i}{r_i}\chi_i'.$$

Door substitutie in (53) verkrijgen wij

$$-\left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial x_c}\right)_w = c s \Bigg[\tfrac{1}{2}\frac{\partial \chi'}{\partial x_c} + \frac{v^2}{c^2}\frac{\partial \chi'}{\partial x_c} - \frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \frac{\alpha_i}{r_i}\frac{v_i{}^2}{c^2} + \Sigma (a = 1, 2, 3)\frac{v_a}{c^2}\frac{\partial g_{a4}}{\partial x_c} +$$

$$+ \tfrac{1}{4}\varkappa s R_0{}^2 \frac{\partial \chi'}{\partial x_c} - \tfrac{1}{2}\chi' \frac{\partial \chi'}{\partial x_c} - \tfrac{3}{4}\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \frac{\alpha_i{}^2}{R_{0i} r_i} +$$

$$+ \tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \chi_i' \frac{\alpha_i}{r_i} - \tfrac{1}{4}\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \frac{\alpha_i}{c^2}\frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} + \tfrac{1}{15}\varkappa s R_0{}^2 \frac{\dot{v}_c}{c^2}\Bigg] \quad . \quad (54)$$

Wegens (32) wordt de vierde term

$$- 2\frac{v^2}{c^2}\frac{\partial \chi_e}{\partial x_c} + 2\Sigma \frac{\xi \xi_i + \eta \eta_i + \zeta \zeta_i}{c^2}\frac{\partial}{\partial x_c}\left(\frac{\alpha_i}{r_i}\right)$$

en hierin mogen wij het eerste deel weglaten.

In alle termen van (54), behalve in den eersten, mogen wij nu χ' vervangen door $-\Sigma \frac{\alpha_i}{r_i}$. Wat dien eersten term betreft, bedenken wij dat χ' uit (28) berekend moet worden door een integratie over de lichamen A_i. Deze hebben een volume

$$\tfrac{4}{3}\pi R_i{}^3 \left(1 - \frac{v_i{}^2}{2c^2}\right) = \tfrac{4}{3}\pi R_{0i}{}^3 \left(1 - \frac{v_i{}^2}{2c^2} - \tfrac{3}{5}\varkappa s R_{0i}{}^2 + \tfrac{3}{2}\chi_i'\right).$$

zoodat wij vinden

$$\chi' = - \Sigma \frac{\alpha_i}{r_i} + \tfrac{1}{2}\Sigma \frac{v_i{}^2 \alpha_i}{c^2 r_i} + \tfrac{9}{5}\Sigma \frac{\alpha_i{}^2}{R_{0i} r_i} - \tfrac{3}{2}\Sigma \chi_i' \frac{\alpha_i}{r_i}.$$

Om nu de integraal van $-\left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial x_c}\right)_w$ over het lichaam A te verkrijgen, moeten wij (54) vermenigvuldigen met

$$\tfrac{4}{3}\pi R^3 \left(1 - \frac{v^2}{2c^2}\right) = \tfrac{4}{3}\pi R^3 \left(1 - \frac{v^2}{2c^2} - \tfrac{3}{5}\varkappa s R_0{}^2 + \tfrac{3}{2}\chi'\right).$$

Ten slotte wordt

$$\int \left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial x_c}\right)_w d\tau = \frac{4\pi c}{\varkappa}\alpha \Bigg[\tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \frac{\alpha_i}{r_i} + \tfrac{3}{4}\frac{v^2}{c^2}\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \frac{\alpha_i}{r_i} + \tfrac{3}{4}\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \frac{v_i{}^2 \alpha_i}{c^2 r_i} -$$

$$- 2\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \frac{\xi \xi_i + \eta \eta_i + \zeta \zeta_i}{c^2}\frac{\alpha_i}{r_i} - \tfrac{3}{20}\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \frac{\alpha_i{}^2}{R_i r_i} - \tfrac{3}{20}\frac{\alpha}{R}\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \frac{\alpha_i}{r_i} -$$

$$- \tfrac{1}{8}\frac{\partial}{\partial x_c}\left(\Sigma \frac{\alpha_i}{r_i}\right)^2 + \tfrac{1}{4}\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \chi_i' \frac{\alpha_i}{r_i} + \tfrac{1}{4}\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma \frac{\alpha_i}{c^2}\frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} - \frac{\alpha \dot{v}_c}{5Rc^2}\Bigg] \quad . \quad (55)$$

Wij hebben hier den index o bij R en R_i weggelaten en zullen dit voortaan steeds doen.

§ 19. Wij moeten nu (49) en (55) in (14) substitueeren en verkrijgen zoo de bewegingsvergelijkingen voor het lichaam A. Wij zullen laten zien dat deze bewegingsvergelijkingen voor elk der lichamen den vorm hebben van bewegingsvergelijkingen van LAGRANGE, n.l. den vorm

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_c}\right) = \frac{\partial L}{\partial x_c},$$

als x_1, x_2, x_3 de coördinaten van het middelpunt van het lichaam voorstellen.

Stellen wij

$$\Omega = \tfrac{1}{2}(a v^2 + \Sigma\, a_i\, v_i^2) + \frac{1}{8c^2}(a\, v^4 + \Sigma\, a_i v_i^4) -$$

$$-\tfrac{1}{4}\left(\frac{a^2 v^2}{R} + \Sigma\, \frac{a_i^2 v_i^2}{R_i}\right) - \tfrac{3}{4}(a v^2 \chi' + \Sigma\, a_i v_i^2 \chi_i') -$$

$$-2\,\Sigma\, \frac{a\, a_i}{r_i}(\xi\xi_i + \eta\eta_i + \zeta\zeta_i) - 2\,\Sigma\, \frac{a_i a_j}{r_{ij}}(\xi_i\xi_j + \eta_i\eta_j + \zeta_i\zeta_j), \quad (56)$$

waarin r_{ij} den afstand tusschen A_i en A_j voorstelt en elk paar lichamen A_i, A_j een term tot de laatste som bijdraagt, dan is Ω een uitdrukking waarin de coördinaten en de snelheden van elk der lichamen op dezelfde wijze voorkomen. Daar nu

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \xi} = a\left(\xi + \frac{v^2 \xi}{2c^2} - \frac{a\xi}{2R} - \tfrac{3}{2}\xi\chi' - 2\,\Sigma\, \frac{a_i}{r_i}\xi_i\right)$$

is, leert eene vergelijking met (49) dat

$$-\frac{\varkappa c}{4\pi}\int \xi_1{}^4\, d\tau = \frac{\partial \Omega}{\partial \xi}$$

is. Verder wordt voor het lichaam A

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x_c} = a c^2\left(\tfrac{3}{4}\frac{v^2}{c^2}\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma\frac{a_i}{r_i} + \tfrac{3}{4}\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma\frac{v_i^2 a_i}{c^2 r_i} - 2\frac{\partial}{\partial x_c}\Sigma\frac{\xi\xi_i + \eta\eta_i + \zeta\zeta_i}{c^2}\frac{a_i}{r_i}\right),$$

hetgeen juist het $\frac{\varkappa c}{4\pi}$-voud is van de bijdrage van den tweeden, derden en vierden term in (55). Door dit alles gaat (14), na vermenigvuldiging met $\frac{\varkappa c}{4\pi}$, over in

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \dot{x}_c}\right) = \frac{\partial \Omega}{\partial x_c} + \tfrac{1}{2} c^2 \alpha \frac{\partial}{\partial x_c} \Sigma \frac{\alpha_i}{r_i} - \tfrac{3}{20} c^2 \alpha \frac{\partial}{\partial x_c} \Sigma \frac{\alpha_i^2}{R_i r_i} -$$

$$- \tfrac{3}{20} c^2 \alpha . \frac{\alpha}{R} \frac{\partial}{\partial x_c} \Sigma \frac{\alpha_i}{r_i} - \tfrac{1}{8} c^2 \alpha \frac{\partial}{\partial x_c} \left(\Sigma \frac{\alpha_i}{r_i} \right)^2 +$$

$$+ \tfrac{1}{4} c^2 \alpha \frac{\partial}{\partial x_c} \Sigma \chi_i' \frac{\alpha_i}{r_i} + \tfrac{1}{4} \alpha \frac{\partial}{\partial x_c} \Sigma \alpha_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} - \tfrac{1}{5} \frac{\alpha^2}{R} \dot{v}_c . \quad \dots \quad (57)$$

Stellen wij nu

$$S = \tfrac{1}{2} c^2 \left(\alpha \Sigma \frac{\alpha_i}{r_i} + \Sigma \frac{\alpha_i \alpha_j}{r_{ij}} \right) -$$

$$- \tfrac{3}{20} c^2 \left[\frac{\alpha^2}{R} \Sigma \frac{\alpha_i}{r_i} + \Sigma \frac{\alpha_i^2 \alpha}{R_i r_i} + \Sigma_{ij} \left(\frac{\alpha_i^2 \alpha_j}{R_i r_{ij}} + \frac{\alpha_i \alpha_j^2}{R_j r_{ij}} \right) \right]$$

$$- \tfrac{1}{8} c^2 \left[\alpha \left(\Sigma \frac{\alpha_i}{r_i} \right)^2 + \Sigma_i \alpha_i \left(\frac{\alpha}{r_i} + \Sigma (j =/= i) \frac{\alpha_j}{r_{ij}} \right)^2 \right], \quad . \quad . \quad (58)$$

waarin de aanwijzing $j =/= i$ beteekent, dat j alle waarden behalve i moet doorloopen, dan is S eene uitdrukking waarin de coördinaten van alle lichamen op dezelfde wijze voorkomen. Men heeft voor het lichaam A

$$\frac{\partial S}{\partial x_c} = \tfrac{1}{2} c^2 \alpha \frac{\partial}{\partial x_c} \Sigma \frac{\alpha_i}{r_i} - \tfrac{3}{20} c^2 \alpha \frac{\alpha}{R} \frac{\partial}{\partial x_c} \Sigma \frac{\alpha_i}{r_i} - \tfrac{3}{20} c^2 \alpha \frac{\partial}{\partial x_c} \Sigma \frac{\alpha_i^2}{R_i r_i} -$$

$$- \tfrac{1}{8} c^2 \alpha \frac{\partial}{\partial x_c} \left(\Sigma \frac{\alpha_i}{r_i} \right)^2 - \tfrac{1}{4} c^2 \Sigma_i \alpha_i \left(\frac{\alpha}{r_i} + \Sigma (j =/= i) \frac{\alpha_j}{r_{ij}} \right) \frac{\partial}{\partial x_c} \left(\frac{\alpha}{r_i} \right).$$

Dit is juist gelijk aan den tweeden, derden, vierden, vijfden en zesden term in het tweede lid van (57). Want in den zesden term aldaar moet χ' niet mee gedifferentiëerd worden, zoodat die term luidt

$$- \tfrac{1}{4} c^2 \alpha \Sigma_i \left(\frac{\alpha}{r_i} + \Sigma (j =/= i) \frac{\alpha_j}{r_{ij}} \right) \frac{\partial}{\partial x_c} \left(\frac{\alpha_i}{r_i} \right).$$

Wij mogen dus voor (57) schrijven

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \dot{x}_c}\right) = \frac{\partial \Omega}{\partial x_c} + \frac{\partial S}{\partial x_c} - \tfrac{1}{5} \frac{\alpha^2}{R} \dot{v}_c + \tfrac{1}{4} \alpha \frac{\partial}{\partial x_c} \Sigma \alpha_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \quad . \quad . \quad (59)$$

§ 20. Wij moeten nu nog de laatste twee termen in (59) den gewenschten vorm geven. Stellen wij

$$A = \tfrac{1}{10} \left(\frac{\alpha^2 v^2}{R} + \Sigma \frac{\alpha_i^2 v_i^2}{R_i} \right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (60)$$

dan wordt voor het lichaam A

$$- \tfrac{1}{5} \frac{\alpha^2}{R} \dot{v}_c = - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial A}{\partial v_c}\right) = - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial A}{\partial \dot{x}_c}\right) + \frac{\partial A}{\partial x_c}, \quad . \quad . \quad . \quad (61)$$

daar A niet van x_c afhangt.

In den laatsten term van (59) moet eerst, als men r_i naar t differentieert, het punt x_1, x_2, x_3 worden vastgehouden, zoodat de verandering van r_i alleen door de beweging van A_i wordt teweeggebracht. Dit in het oog houdende vindt men

$$\frac{\partial r_i}{\partial t} = \Sigma\,(a)\,\frac{\partial r_i}{\partial x_{ia}}\,\dot{x}_{ia},$$

$$\frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = \Sigma\,(a)\,\frac{\partial r_i}{\partial x_{ia}}\,\ddot{x}_{ia} + \Sigma\,(ab)\,\frac{\partial^2 r_i}{\partial x_{ia}\partial x_{ib}}\,\dot{x}_{ia}\,\dot{x}_{ib},$$

$$\frac{\partial}{\partial x_c}\left(\frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2}\right) = \Sigma\,(a)\,\frac{\partial^2 r_i}{\partial x_c \partial x_{ia}}\,\ddot{x}_{ia} + \Sigma\,(ab)\,\frac{\partial^3 r_i}{\partial x_c \partial x_{ia}\partial x_{ib}}\,\dot{x}_{ia}\,\dot{x}_{ib},$$

in welke formules, evenals in de eerstvolgende, aan elken index naar welken gesommeerd wordt, de waarden 1, 2 en 3 moeten worden gegeven.

Stellen wij nu

$$B_{i0} = \Sigma\,(ab)\,\frac{\partial^2 r_i}{\partial x_a \partial x_b}\,\dot{x}_b\,\dot{x}_{ia},$$

dan is

$$\frac{\partial B_{i0}}{\partial \dot{x}_c} = \Sigma\,(a)\,\frac{\partial^2 r_i}{\partial x_c \partial x_a}\,\dot{x}_{ia}$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial B_{i0}}{\partial \dot{x}_c}\right) = \Sigma\,(a)\,\frac{\partial^2 r_i}{\partial x_c \partial x_a}\,\ddot{x}_{ia} + \Sigma\,(ab)\,\frac{\partial^3 r_i}{\partial x_c \partial x_a \partial x_b}\,(\dot{x}_b - \dot{x}_{ib})\,\dot{x}_{ia}$$

$$\frac{\partial B_{i0}}{\partial x_c} = \Sigma\,(ab)\,\frac{\partial^3 r_i}{\partial x_c \partial x_a \partial x_b}\,\dot{x}_b\,\dot{x}_{ia}$$

Bedenkt men dat $\dfrac{\partial}{\partial x_a} = -\dfrac{\partial}{\partial x_{ia}}$ is, dan volgt uit deze vergelijkingen

$$\frac{\partial}{\partial x_c}\left(\frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2}\right) = -\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial B_{i0}}{\partial \dot{x}_c}\right) + \frac{\partial B_{i0}}{\partial x_c} \quad \ldots \ldots \quad (62)$$

Daar, als wij voor de coördinaten x, y, z schrijven,

$$\frac{\partial^2 r_i}{\partial x^2} = \frac{1}{r_i} - \frac{(x - x_i)^2}{r_i^3}, \text{ enz. ; } \quad \frac{\partial^2 r_i}{\partial x \partial y} = -\frac{(x - x_i)(y - y_i)}{r_i^3}, \text{ enz.}$$

is, wordt

$$B_{i0} = \frac{\xi\xi_i + \eta\eta_i + \zeta\zeta_i}{r_i} +$$

$$+ \frac{1}{r_i}\left(\frac{x - x_i}{r_i}\xi_i + \frac{y - y_i}{r_i}\eta_i + \frac{z - z_i}{r_i}\zeta_i\right)\left(\frac{x_i - x}{r_i}\xi + \frac{y_i - y}{r_i}\eta + \frac{z_i - z}{r_i}\zeta\right)$$

Nu is

$$v_{i0} = \frac{x - x_i}{r_i}\xi_i + \frac{y - y_i}{r_i}\eta_i + \frac{z - z_i}{r_i}\zeta_i$$

de snelheidscomponent van A_i in de richting naar A en

$$v_{0i} = \frac{x_i - x}{r_i}\,\dot{\xi} + \frac{y_i - y}{r_i}\,\eta + \frac{z_i - z}{r_i}\,\zeta$$

de snelheidscomponent van A in de richting naar A_i. Wij kunnen dus schrijven

$$B_{i0} = \frac{\xi\xi_i + \eta\eta_i + \zeta\zeta_i + v_{0i}v_{i0}}{r_i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (63)$$

§ 21. Uit (60), (61) en (62) blijkt dat wij, daar in S de snelheden niet voorkomen, voor (59) mogen schrijven

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial M}{\partial \dot{x}_c}\right) = \frac{\partial M}{\partial x_c}\ (c = 1, 2, 3)\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (64)$$

indien wij stellen

$$M = \Omega + A + \tfrac{1}{4}\, a\, \Sigma\, a_i\, B_{0i} + \tfrac{1}{4}\, \Sigma\, a_i\, a_j\, B_{ij} + S, \quad . \quad . \quad (65)$$

waarin

$$B_{ij} = \frac{\xi_i\xi_j + \eta_i\eta_j + \zeta_i\zeta_j + v_{ij}v_{ji}}{r_{ij}}$$

voorstelt.

Tot nog toe hebben wij het lichaam A een bijzondere rol toegekend. Thans zullen wij de lichamen A_1, A_2, ... A_n noemen, de coördinaten hunner middelpunten x_1, y_1, z_1, enz. en de snelheidscomponenten $\dot{x}_1$, $\dot{y}_1$, $\dot{z}_1$, enz. Vergelijking (65) gaat dan over in

$$M = \Omega + A + \tfrac{1}{4}\, \Sigma\, a_i a_j\, B_{ij} + S, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (66)$$

waarin, zooals steeds, elk paar lichamen A_i, A_j slechts één term tot de som bijdraagt. Ten gevolge van de nieuwe notatie kan men de uitdrukkingen Ω, A en S eenvoudiger schrijven. Voeren wij den factor $4\pi/\varkappa c$, die bij den overgang van (55) op (57) is weggelaten, weer in door

$$L = \frac{4\pi}{\varkappa c}\, M \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (67)$$

te stellen en stellen wij bovendien

$$\varkappa = \frac{8\pi}{c^3}\, k \quad , \quad a_i = \frac{2k}{c^2}\, m_i\,,$$

dan gaat (64) over in

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i}\right) = \frac{\partial L}{\partial x_i}, \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{y}_i}\right) = \frac{\partial L}{\partial y_i}, \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{z}_i}\right) = \frac{\partial L}{\partial z_i} \quad . \quad . \quad (68)$$

$$(i = 1, 2, \ldots, n)$$

en vinden wij uit (56), (58), (60), (66) en (67), indien wij de termen die op één, op twee en op drie lichamen betrekking hebben, samen nemen,

$$L = \Sigma(i) \left\{ \tfrac{1}{2} m_i v_i^2 + \tfrac{1}{8} m_i \frac{v_i^4}{c^2} - \frac{3k}{10c^2} \frac{m_i^2 v_i^2}{R_i} \right\} +$$

$$+ \frac{k}{2c^2} \Sigma(\overline{ij}) \frac{m_i m_j}{r_{ij}} \{3(v_i^2 + v_j^2) - 7(v_i \,.\, v_j) + v_{ij} v_{ji}\} +$$

$$+ \Sigma(ij) \left\{ k \frac{m_i m_j}{r_{ij}} - \tfrac{3}{5} \frac{k^2}{c^2} \left(\frac{m_i m_j^2}{R_j} + \frac{m_j m_i^2}{R_i} \right) \frac{1}{r_{ij}} - \frac{k^2}{2c^2} \frac{m_i m_j^2 + m_j m_i^2}{r_{ij}^2} \right\} -$$

$$- \frac{k^2}{c^2} \Sigma(\overline{ijl}) m_i m_j m_l \left(\frac{1}{r_{ij} r_{jl}} + \frac{1}{r_{jl} r_{li}} + \frac{1}{r_{li} r_{ij}} \right).$$

In deze uitdrukking stelt $(v_i \,.\, v_j)$ het scalaire product der snelheden v_i en v_j voor. De strepen boven de indices moeten er aan herinneren, dat telkens elk paar of elk drietal lichamen slechts één term tot de som oplevert.

Er behoeft nauwelijks op gewezen te worden dat de termen van de eerste orde beantwoorden aan den vorm dien de functie van Lagrange heeft volgens de theorie van Newton, in welke zij gelijk is aan het verschil tusschen de kinetische en de potentieele energie.

Wiskunde. — De Heer J. C. KLUYVER biedt eene mededeeling aan van den Heer J. G. VAN DER CORPUT over: *„De primitieve deeler van x^k—1.”*

(Mede aangeboden door den Heer W. KAPTEYN)

Hier volgt een uitbreiding van het artikel van Professor Dr. J. C. KLUYVER met den titel: *„De primitieve deeler van x^m—1”*. (Verslagen K. A. v. W. deel XIX, blz. 785).

Zij k een willekeurig geheel getal en $h=\varphi(k)$ het aantal positieve getallen $\sigma \leq k$, die geen factor met k gemeen hebben. Het doel van dit opstel is vooreerst den vorm

$$F_k(x)=\Pi_\sigma \left(x-e^{\frac{2\pi i\sigma}{k}}\right)=\sum_{\lambda=0}^{h} A_\lambda x^\lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

die de primitieve deeler van x^k-1 genoemd wordt, in een andere gedaante te brengen. Hierbij neem ik als bekend aan dat er een aantal rekenkundige functies $\chi_\nu(n,k)$ van het veranderlijke geheele getal n zijn, die de getallenkarakters van n modulo k genoemd worden; daarin stelt ν een willekeurig geheel getal ondeelbaar ten opzichte van k voor en wel zóódanig, dat de functies $\chi_{\nu_1}(n,k)$ en $\chi_{\nu_2}(n,k)$ identiek dan wel verschillend zijn, al naar gelang ν_1 en ν_2 al dan niet onderling congruent, modulo k zijn. Hieruit blijkt dat er $h=\varphi(k)$ verschillende functies zijn. Deze functies bezitten de volgende eigenschappen, als ν een getal voorstelt, dat geen factor met k gemeen heeft.

I. Voor geheele waarden van n en n' is

$$\chi_\nu(n,k)\,\chi_\nu(n',k)=\chi_\nu(nn',k).$$

II. Voor $n\equiv n'$ (mod. k) is

$$\chi_\nu(n,k)=\chi_\nu(n',k).$$

III. Als n een factor met k gemeen heeft, dan is

$$\chi_\nu(n,k)=0.$$

IV. Indien n geen factor met k gemeen heeft, dan is de modulus van $\chi_\nu(n,k)$ gelijk aan 1, dan is $\chi_1(n,k)$ gelijk aan 1 en $\chi_{-1}(n,k)$ gelijk aan het symbool $\left(\frac{n}{k}\right)$ van Legendre.

V. $$\chi_\nu(1,k)=1.$$

VI. $$\sum_{n=1}^{k}\chi_\nu(n,k)=0, \text{ als } \nu \not\equiv 1. \ (mod.\ k)$$

VII. Als k gesplitst wordt in twee onderling ondeelbare complementaire deelers k_1 en k_2, dan is

$$\chi_\nu(n, k_1)\,\chi_\nu(n, k_2) = \chi_\nu(n, k).$$

Omdat iedere functie van n, die niet identiek gelijk aan nul is en aan de eerste drie voorwaarden voldoet, een getallenkarakter van n modulo k is, is dit ook het geval met de aan $\chi_\nu(n, k)$ toegevoegde functie $\overline{\chi}_\nu(n, k)$ en nu wil ik met behulp van het voorgaande de functie $a_\nu(n, k)$ bepalen, die gedefinieerd wordt door de betrekking

$$\sum_{m=1}^{k} \overline{\chi}_\nu(m, k)\, e^{\frac{2\pi imn}{k}} = a_\nu(n, k) \sum_{m=1}^{k} \overline{\chi}_\nu(m, k)\, e^{\frac{2\pi im}{k}}.$$

Uit deze definitie blijkt vooreerst, dat $a_{\nu_1}(n, k)$ en $a_{\nu_2}(n, k)$ identiek zijn, als ν_1 en ν_2 onderling congruent, modulo k zijn. Verder geldt de volgende

Hulpstelling. Als k gesplitst wordt in twee onderling ondeelbare complementaire deelers k_1 en k_2, dan is

$$a_\nu(n, k_1)\, a_\nu(n, k_2) = a_\nu(n, k).$$

Bewijs. Als in de betrekking

$$\sum_{m=1}^{k_1} \overline{\chi}_\nu(m, k_1) e^{\frac{2\pi imn}{k_1}} \sum_{m=1}^{k_2} \overline{\chi}_\nu(m, k_2) e^{\frac{2\pi imn}{k_2}} = \sum_{m_1=1}^{k_1} \sum_{m_2=1}^{k_2} \overline{\chi}_\nu(m_1, k_1)\, \overline{\chi}_\nu(m_2, k_2) e^{\frac{2\pi i(m_1k_2+m_2k_1)n}{k}}$$

gesteld wordt

$$m_1k_2 + m_2k_1 \equiv m \qquad (mod.\ k)$$
$$k \geq m \geq 1,$$

dan doorloopt m alle positieve waarden $\leq k$ en volgens eigenschap VII, II en I is

$$\begin{aligned}\overline{\chi}_\nu(m, k) &= \overline{\chi}_\nu(m, k_1)\, \overline{\chi}_\nu(m, k_2)\\ &= \overline{\chi}_\nu(m_1k_2, k_1)\, \overline{\chi}_\nu(m_2k_1, k_2)\\ &= \overline{\chi}_\nu(k_2, k_1)\, \overline{\chi}_\nu(k_1, k_2)\, \overline{\chi}_\nu(m_1, k_1)\, \overline{\chi}_\nu(m_2, k_2),\end{aligned}$$

waarbij de eerste twee factoren uit het tweede lid niet gelijk aan nul zijn, omdat k_1 en k_2 onderling ondeelbaar zijn. Derhalve

$$\overline{\chi}_\nu(k_2, k_1)\, \overline{\chi}_\nu(k_1, k_2) \sum_{m=1}^{k_1} \overline{\chi}_\nu(m, k_1)\, e^{\frac{2\pi imn}{k_1}} \sum_{m=1}^{k_2} \overline{\chi}_\nu(m, k_2)\, e^{\frac{2\pi imn}{k_2}} = \sum_{m=1}^{k} \overline{\chi}_\nu(m, k)\, e^{\frac{2\pi imn}{k}}$$

en deze betrekking gaat voor $n = 1$ over in

$$\overline{\chi}_\nu(k_2, k_1)\, \overline{\chi}_\nu(k_1, k_2) \sum_{m=1}^{k_1} \overline{\chi}_\nu(m, k_1)\, e^{\frac{2\pi im}{k_1}} \sum_{m=1}^{k_2} \overline{\chi}_\nu(m, k_2)\, e^{\frac{2\pi im}{k_2}} = \sum_{m=1}^{k} \overline{\chi}_\nu(m, k)\, e^{\frac{2\pi im}{k}}.$$

Door deze twee betrekkingen op elkander te deelen vindt men

$$a_\nu(n, k_1)\, a_\nu(n, k_2) = a_\nu(n, k).$$

Deze hulpstelling levert ons het bewijs van de volgende

Stelling. Als k het product van een aantal ongelijke ondeelbare factoren en D den *G. G. D.* van $v-1, n$ en k voorstelt, dan is

$$a_\nu(n,k) = \mu(D)\varphi(D)\chi_\nu\left(n, \frac{k}{D}\right).$$

Bewijs. Wij toonen deze stelling eerst voor ondeelbare waarden van k aan en onderscheiden daarbij drie verschillende gevallen.

1°. Stel $v-1$ en n door k deelbaar, dus

$$D = k,$$

$$\mu(D)\varphi(D)\chi_\nu\left(n,\frac{k}{D}\right) = -(k-1)\chi_1(n,1)$$
$$= -(k-1),$$

$$\sum_{m=1}^{k} \overline{\chi}_\nu(m,k)\, e^{\frac{2\pi i m n}{k}} = \sum_{m=1}^{k-1} 1$$
$$= k-1$$

en

$$\sum_{m=1}^{k} \overline{\chi}_\nu(m,k)\, e^{\frac{2\pi i m}{k}} = \sum_{m=1}^{k-1} e^{\frac{2\pi i m}{k}}$$
$$= -1,$$

derhalve

$$a_\nu(n,k) = -(k-1)$$
$$= \mu(D)\varphi(D)\chi_\nu\left(n,\frac{k}{D}\right).$$

2°. Zij n wèl en $v-1$ nièt door k deelbaar; dan is

$$D = 1,$$

$$\chi_\nu\left(n,\frac{k}{D}\right) = \chi_\nu(n,k) = 0,$$

$$\sum_{m=1}^{k} \overline{\chi}_\nu(m,k)\, e^{\frac{2\pi i m n}{k}} = \sum_{m=1}^{k} \overline{\chi}_\nu(m,k)$$
$$= 0,$$

zoodat nu beide leden van de te bewijzen betrekking gelijk aan nul zijn.

3°. Stel n is niet door k deelbaar, zoodat wij

$$nn' \equiv 1 \qquad (mod.\ k)$$
$$mn \equiv m' \qquad (mod.\ k)$$
$$k \geq m' \geq 1$$

kunnen stellen; in dat geval zijn $\chi_\nu(n,k)$ en $\overline{\chi}_\nu(n,k)$ twee toegevoegde functies met modulus gelijk aan 1, waaruit volgt

$$\chi_\nu(n,k)\,\overline{\chi}_\nu(n,k) = 1.$$

Verder is

$$\overline{\chi}_\nu(n,k)\,\overline{\chi}_\nu(n',k) = \overline{\chi}_\nu(nn',k) = \overline{\chi}_\nu(1,k) = 1$$

en

$$n'm' \equiv n'nm \equiv m \qquad (mod.\ k)$$

waaruit volgt

$$\chi_\nu(n,k)\,\overline{\chi}_\nu(m',k) = \chi_\nu(n,k)\,\overline{\chi}_\nu(n,k)\,\overline{\chi}_\nu(n',k)\,\overline{\chi}_\nu(m',k)$$
$$= \overline{\chi}_\nu(n'm',k)$$
$$= \overline{\chi}_\nu(m,k)\,.$$

Aldus vinden wij

$$\sum_{m=1}^{k} \overline{\chi}_\nu(m,k)\, e^{\frac{2\pi imn}{k}} = \chi_\nu(n,k) \sum_{m'=1}^{k} \overline{\chi}_\nu(m',k)\, e^{\frac{2\pi im'}{k}}\,,$$

d.w.z.

$$a_\nu(n,k) = \chi_\nu(n,k) = \mu(D)\,\varphi(D)\,\chi_\nu\left(n, \frac{k}{D}\right),$$

omdat D in dit geval gelijk aan 1 is.

Nu de stelling voor ondeelbare waarden van k aangetoond is, is ze op de volgende manier te bewijzen voor het geval k het product is van een aantal ongelijke ondeelbare factoren. Uitgaande van de onderstelling, dat de betrekking voor de onderling ondeelbare waarden k_1 en k_2 bewezen is, zullen wij haar voor $k = k_1 k_2$ aantoonen. Het is duidelijk, dat de stelling dan achtereenvolgens bewezen is voor het geval, dat k uit twee, drie, vier, enz. ondeelbare factoren bestaat.

Zij dus gegeven

$$a_\nu(n,k_1) = \mu(D_1)\,\varphi(D_1)\,\chi_\nu\left(n, \frac{k_1}{D_1}\right),$$
$$a_\nu(n,k_2) = \mu(D_2)\,\varphi(D_2)\,\chi_\nu\left(n, \frac{k_2}{D_2}\right),$$

waarin D_1 den $G.\,G.\,D.$ van $\nu - 1$, n en k_1 voorstelt en D_2 den $G.\,G.\,D.$ van $\nu - 1$, n en k_2. Gemakkelijk ziet men in, dat D_1 en D_2 onderling ondeelbare getallen zijn, wier product gelijk is aan den $G.\,G.\,D.$ D van $\nu - 1$, n en k, zoodat

$$\mu(D_1)\,\mu(D_2) = \mu(D),$$
$$\varphi(D_1)\,\varphi(D_2) = \varphi(D)$$

en

$$\chi_\nu\left(n, \frac{k_1}{D_1}\right)\chi_\nu\left(n, \frac{k_2}{D_2}\right) = \chi_\nu\left(n, \frac{k}{D}\right)$$

is en wij komen tot het besluit

$$a_\nu(n,k) = a_\nu(n,k_1)\,a_\nu(n,k_2)$$
$$= \mu(D)\,\varphi(D)\,\chi_\nu\left(n, \frac{k}{D}\right),$$

w.t. b.w.

Deze stelling stelt ons in staat een betrekking af te leiden, waaraan de coëfficienten A_λ moeten voldoen, die volgens (1) in den primitieven deeler van $x^k - 1$ voorkomen. Daarbij kunnen wij, zonder aan de algemeenheid van onze uitkomsten afbreuk te doen, k gelijk stellen aan het product van een aantal ongelijke ondeelbare factoren, want als k ontbonden in ondeelbare factoren van den vorm

$$k = p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \ldots p_\varkappa^{\alpha_\varkappa}$$

is en k_0 stelt het product $p_1 p_2 \ldots p_\varkappa$ voor, dan is

$$F_k(x) = F_{k_0}(x^{\frac{k}{k_0}}).$$

Stelling. Als k het product van een aantal ongelijke ondeelbare factoren is en $D_{n+\lambda}$ den $G.\,G.\,D.$ van $\nu - 1$, $n + \lambda$ en k voorstelt, dan is voor alle geheele waarden van n

$$\sum_{\lambda=0}^{h} A_\lambda\, \mu(D_{n+\lambda})\, \varphi(D_{n+\lambda})\, \chi_\nu\left(n+\lambda, \frac{k}{D_{n+\lambda}}\right) = 0 \ldots \quad (2)$$

Bewijs. Voor alle waarden van m en n is

$$\bar{\chi}_\nu(m, k)\, e^{\frac{2\pi i m n}{k}} \sum_{\lambda=0}^{h} A_\lambda\, e^{\frac{2\pi i \lambda m}{k}} = 0$$

want als m een factor met k gemeen heeft, dan is $\chi_\nu(m, k) = 0$ en als m ondeelbaar ten opzichte van k is, dan is $e^{\frac{2\pi i m}{k}}$ een primitieve wortel van de vergelijking $x^k - 1 = 0$, d.w.z. een wortel van de vergelijking

$$\sum_{\lambda=0}^{h} A_\lambda\, x^\lambda = 0,$$

zoodat dan de laatste factor gelijk aan nul is. Derhalve

$$0 = \sum_{m=1}^{k} \bar{\chi}_\nu(m, k)\, e^{\frac{2\pi i m n}{k}} \sum_{\lambda=0}^{h} A_\lambda\, e^{\frac{2\pi i \lambda m}{k}}$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{h} A_\lambda \sum_{m=1}^{k} \bar{\chi}_\nu(m, k)\, e^{\frac{2\pi i m (n+\lambda)}{k}}$$

en volgens de voorgaande stelling is voor de laatste som te schrijven

$$\mu(D_{n+\lambda})\, \varphi(D_{n+\lambda})\, \chi_\nu\left(n+\lambda, \frac{k}{D_{n+\lambda}}\right) \sum_{m=1}^{k} \bar{\chi}_\nu(m, k)\, e^{\frac{2\pi i m}{k}},$$

waaruit volgt

$$0 = \left\{ \sum_{\lambda=0}^{h} A_\lambda\, \mu(D_{n+\lambda})\, \varphi(D_{n+\lambda})\, \chi_\nu\left(n+\lambda, \frac{k}{D_{n+\lambda}}\right) \right\} \left\{ \sum_{m=1}^{k} \bar{\chi}_\nu(m, k)\, e^{\frac{2\pi i m}{k}} \right\}.$$

De laatste factor is niet gelijk aan nul, want dan zou de som

$$\sum_{m=1}^{k} \bar{\chi}_\nu (m, k)\, e^{\frac{2\pi i m n}{k}} = \mu(D)\, \varphi(D)\, \chi_\nu \left(n, \frac{k}{D}\right) \sum_{m=1}^{k} \bar{\chi}_\nu (m, k)\, e^{\frac{2\pi i m}{k}}$$

voor alle waarden van n gelijk aan nul zijn, d.w.z. de vergelijking

$$\sum_{m=1}^{k} \bar{\chi}_\nu (m, k)\, x^{m-1} = 0$$

zou k verschillende wortels $e^{\frac{2\pi i n}{k}}$ bezitten, wat uitgesloten is, omdat de coëfficienten $\bar{\chi}_\nu (m, k)$ niet identiek gelijk aan nul zijn. Aldus komen wij tot de te bewijzen betrekking

$$\sum_{\lambda=0}^{h} A_\lambda\, \mu(D_{n+\lambda})\, \varphi(D_{n+\lambda})\, \chi_\nu \left(n+\lambda, \frac{k}{D_{n+\lambda}}\right) = 0.$$

In het hierboven vermelde artikel komen de formules

$$\sum_{\lambda=0}^{h} A_\lambda\, \mu(D'_{n+\lambda})\, \varphi(D'_{n+\lambda}) = 0 \quad . \; . \; . \; . \; , \quad (3)$$

en

$$\sum_{\lambda=0}^{h} A_\lambda \left(\frac{n+\lambda}{k}\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

voor, waarin $D'_{n+\lambda}$ den $G.\, G.\, D.$ van $n+\lambda$ en k voorstelt, terwijl $\left(\frac{n+\lambda}{k}\right)$ het symbool van Legendre aangeeft; bij de laatste formule is k bovendien nog oneven gesteld.

Ik wil hier laten zien, dat deze twee formules bijzondere gevallen van bovenstaande stelling zijn.

Voor $\nu = 1$ is

$$D_{n+\lambda} = D'_{n+\lambda}$$

en

$$\chi_\nu \left(n+\lambda, \frac{k}{D_{n+\lambda}}\right) = \chi_1 \left(n+\lambda, \frac{k}{D'_{n+\lambda}}\right) = 1,$$

omdat $n+\lambda$ geen factor met $\frac{k}{D'_{n+\lambda}}$ gemeen heeft.

Formule (2) gaat dus voor $\nu = 1$ in (3) over.

Als echter $\nu = -1$ en k oneven gesteld wordt, dan is k ondeelbaar ten opzichte van $\nu - 1 = -2$, zoodat in dat geval

$$D_{n+\lambda} = 1,$$
$$\mu(D_{n+\lambda})\, \varphi(D_{n+\lambda}) = 1$$

en

$$\chi_\nu \left(n+\lambda, \frac{k}{D_{n+\lambda}}\right) = \chi_{-1}(n+\lambda, k) = \left(\frac{n+\lambda}{k}\right)$$

is, waaruit blijkt, dat formule (4) gevonden wordt door in (2) ν gelijk aan -1 te stellen.

Op dezelfde wijze waarop met behulp van (3) en (4) de primitieve deeler van $x^k—1$ en de functie $\mu(k)$ in een determinantvorm geschreven zijn, kunnen wij dit nu ook doen met de algemeenere formule (2), doch dit zullen wij achterwege laten, omdat deze uitwerking geen moeilijkheden biedt.

Tot slot zullen wij nog een stelling afleiden, die met het voorgaande in een nauw verband staat en die betrekking heeft op twee veeltermen in x, waarvan het product juist gelijk aan den primitieven deeler van $x^k—1$ is.

Stelling. Als k het product van een aantal oneven verschillende priemgetallen en D_λ den $G. G. D.$ van λ en k voorstelt en men stelt

$$\Pi_\sigma \left(x - e^{\frac{2\pi i\sigma}{k}}\right) = \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda\, x^\lambda$$

$$\Pi_\tau \left(x - e^{\frac{2\pi i\tau}{k}}\right) = \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} C_\lambda\, x^\lambda,$$

waarbij de producten uitgestrekt worden over alle waarden σ en τ van een gereduceerd restsysteem, modulo k, waarvoor $\left(\frac{\sigma}{k}\right) = +1$ en $\left(\frac{\tau}{k}\right) = -1$ is, dan gelden voor alle geheele waarden van n de betrekkingen

$$\sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda\, b_{n+\lambda} = 0$$

en

$$\sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} C_\lambda\, c_{n+\lambda} = 0$$

indien

$$b_\lambda = \mu\left(\frac{k}{D_\lambda}\right) \varphi(D_\lambda) + \left(\frac{\lambda}{k}\right) i^{1/4(k-1)^2} \sqrt{k}$$

en

$$c_\lambda = \mu\left(\frac{k}{D_\lambda}\right) \varphi(D_\lambda) - \left(\frac{\lambda}{k}\right) i^{1/4(k-1)^2} \sqrt{k}.$$

Bewijs. Voor alle geheele waarden van m is

$$\left\{1 + \left(\frac{m}{k}\right)\right\} \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda\, e^{\frac{2\pi i m\lambda}{k}} \sum_{\substack{d|k \\ d|m}} \mu(d) = 0\,,$$

want de derde, tweede of eerste factor is gelijk aan nul, al naar gelang $\left(\frac{m}{k}\right) = 0, +1$ of -1 is. Derhalve

$$S_1 + S_2 = \sum_{m=1}^{k} e^{\frac{2\pi imn}{k}} \left\{1 + \left(\frac{m}{k}\right)\right\} \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda e^{\frac{2\pi im\lambda}{k}} \sum_{\substack{d|k \\ d|m}} \mu(d) = 0\,,$$

waarin S_1, als $m = \varrho d$ en $k = dd'$ gesteld wordt, gelijk is aan

$$S_1 = \sum_{m=1}^{k} e^{\frac{2\pi imn}{k}} \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda e^{\frac{2\pi im\lambda}{k}} \sum_{\substack{d|k \\ d|m}} \mu(d)$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda \sum_{d|k} \mu(d) \sum_{\rho=1}^{\frac{k}{d}} e^{\frac{2\pi i\rho(n+\lambda)}{\frac{k}{d}}}$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda \sum_{d'|k} \mu\left(\frac{k}{d'}\right) \sum_{\rho=1}^{d'} e^{\frac{2\pi i\rho(n+\lambda)}{d'}}$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda \sum_{\substack{d'|k \\ d'|(n+\lambda)}} d' \mu\left(\frac{k}{d'}\right)$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda \mu\left(\frac{k}{D_{n+\lambda}}\right) \sum_{d'|D_{n+\lambda}} d' \mu\left(\frac{D_{n+\lambda}}{d'}\right)$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda \mu\left(\frac{k}{D_{n+\lambda}}\right) \varphi(D_{n+\lambda});$$

omdat n.l. het getal k niet door een kwadraat deelbaar is, hebben $\frac{k}{D_{n+\lambda}}$ en $\frac{D_{n+\lambda}}{d'}$ geen factor gemeen, zoodat $\mu\left(\frac{k}{D_{n+\lambda}}\right)\mu\left(\frac{D_{n+\lambda}}{d'}\right)$ gelijk aan $\mu\left(\frac{k}{d'}\right)$ is.

Verder is eveneens de som

$$S_2 = \sum_{m=1}^{k} e^{\frac{2\pi imn}{k}} \left(\frac{m}{k}\right) \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda e^{\frac{2\pi im\lambda}{k}} \sum_{\substack{d|k \\ d|m}} \mu(d)$$

te vereenvoudigen; immers

$$\left(\frac{m}{k}\right) \sum_{\substack{d|k \\ d|m}} \mu(d) = \left(\frac{m}{k}\right),$$

omdat, als m een factor met k gemeen heeft, beide leden gelijk aan nul zijn en anders $\sum_{\substack{d|k \\ d|m}} \mu(d) = 1$ is. Wij kunnen derhalve schrijven

$$S_2 = \sum_{m=1}^{k} e^{\frac{2\pi i m n}{k}} \left(\frac{m}{k}\right) \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda \, e^{\frac{2\pi i m \lambda}{k}}$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda \sum_{m=1}^{k} \left(\frac{m}{k}\right) e^{\frac{2\pi i m (n+\lambda)}{k}}$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda \left(\frac{n+\lambda}{k}\right) i^{1/4(k-1)^2} \sqrt{k}\,,$$

volgens het theorema van Gauss. Wij komen derhalve tot het besluit

$$0 = S_1 + S_2 = \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda \left\{ \mu\left(\frac{k}{D_{n+\lambda}}\right) \varphi(D_{n+\lambda}) + \left(\frac{n+\lambda}{k}\right) i^{1/4(k-1)^2} \sqrt{k} \right\}$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda \, b_{n+\lambda}$$

en door overal de teekens van Legendre door hun tegengestelde waarden te vervangen, bewijst men de tweede te bewijzen betrekking.

Opmerking. Het spreekt vanzelf, dat nu een aantal determinanten op te schrijven zijn, die volgens deze stelling de functies

$$\sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} B_\lambda \, x^\lambda \quad \text{en} \quad \sum_{\lambda=0}^{\frac{h}{2}} C_\lambda \, x^\lambda$$

op een constanten factor na, voorstellen; deze determinanten hebben

$$1 \;\; x \;\; x^2 \; \ldots\ldots \; x^{\frac{h}{2}}$$

tot bovenste rij, terwijl de elementen van de andere rijen gelijk aan $b_{n+\lambda}$ of $c_{n+\lambda}$ zijn.

Geologie. — De Heer WICHMANN biedt eene mededeeling aan van den Heer L. RUTTEN: „*„Oude Andesieten” en „Breccieus Mioceen” beoosten Buitenzorg.*”

(Mede aangeboden door den Heer MAX WEBER).

In hunne „Geologie van Java en Madoera” [1]) beschrijven VERBEEK en FENNEMA de processen, welke zich aldaar in het Neogeen afspeelden, ongeveer als volgt:

Gedurende het oudste deel van het Mioceen hadden over de geheele uitgestrektheid van Java talrijke en uiterst omvangrijke vulcanische erupties plaats; de gevormde eruptiva waren grootendeels andesieten. Waar deze oudmiocene eruptiva aan den dag komen, zijn zij in vele gevallen nauwelijks te onderscheiden van de andesieten der tegenwoordige vulkanen, in andere gevallen echter verschillen zij door hunne sterkere verweering van de recente andesieten.

In eene volgende periode werden de oude vulcanen weer voor een goed deel gedenudeerd, en hun detritus bouwde rondom de vulcanische kernen een systeem van gelaagde brecciën, conglomeraten en andesietische zandsteenen op (m 1), die plaatselijk ook lagen van klei en soms van kalksteen of mergel kunnen bevatten.

Op deze periode volgde een tijdperk, waarin op de oudmiocene brecciën en conglomeraten meer fijnkorrelige lagen, en wel voornamelijk mergels, werden afgezet (m 2).

In het jongste deel van het Mioplioceen werden daarna vooral kalksteenen gevormd (m 3).

Nadat het Tertiair nu geplooid was, ontstonden de tegenwoordige vulcanen op Java en overstortten groote oppervlakten der — inmiddels reeds sterk gedenudeerde — tertiaire lagen met hunne eruptiva.

Tijdens de periode m 1 en m 2 hadden slechts enkele vulcanische erupties plaats; in de periode m 3 ontbrak vulcanische werkzaamheid ten eenenmale.

Het is duidelijk, dat de beide auteurs, die de positieve opdracht hadden, om met uiterst weinig hulpkrachten in betrekkelijk weinig jaren eene geologische kaart te vervaardigen van een eiland, viermaal grooter dan Nederland, en over groote afstanden zeer slecht toegankelijk — wilden zij aan hunne opdracht voldoen — een

[1]) R. D. M. VERBEEK en R. FENNEMA, Geologie van Java en Madoera. 1896.

aantal werkhypothesen moesten maken over de stratigraphie, tectoniek en geologische geschiedenis van het eiland. Men doet dan ook goed, de door hen uitgegeven kaarten en profielen van Java — waarin o. a. de boven ontwikkelde opvattingen over het Neogeen graphisch neergelegd zijn — in de eerste plaats als de uitdrukking hunner werkhypothesen te beschouwen, die op sommige plaatsen vrij gedetailleerd, op andere slechts zeer globaal aan de werkelijkheid getoetst konden worden.

Men zal dan ook niet mogen verwachten, dat de kaarten en profielen in alle opzichten juist zijn; eerst onderzoekingen, zeer veel gedetailleerder en langduriger dan V. en F. konden verrichten, zullen voor elk deel van het eiland moeten aantoonen, of de schrijvers met hunne sterk gegeneraliseerde opvattingen over de geologie van Java een gelukkigen greep gedaan hebben, of dat er belangrijke correcties op groote schaal moeten aangebracht worden.

Op de geologische kaart van Java zijn oostelijk van Buitenzorg [1]) oude andesieten, breccieus en mergelig mioceen en jonge eruptiva aangegeven. Een aantal excursies, in deze streek gedaan, stelt mij in staat, om over de waarde dezer kaarteering het een en ander mede te deelen.

De groote postweg van Tjiandjoer naar Buitenzorg loopt tot 4,5 KM. voor den Poentjakpas over den jongen vulcaanmantel van het Gedeh-Pangrango-massief. Daarna doorkruist hij volgens de geologische kaart een gebergte van oude andesieten en basalten, dat in het Zuiden tegen de Noordhellingen van den Pangrango aanleunt en zich naar het Noorden toe, snel aan breedte toenemend, tot bijna 15 KM. benoorden den Poentjakpas uitstrekt. Het zuidelijk deel dezer oude eruptiva (G. Gedogan, Djoglok, Soemboel en Gegerbentang) wordt volgens de geologische kaart van de meer noordelijke terreinen bijna afgeknepen door het jong vulcanische massief van den G. Limo. In het landschap maken deze „oude andesieten en basalten" niet den indruk, van de „jonge vulkanen" gescheiden te kunnen worden. Ook zijn de andesietblokken, die men aan den Bataviaanschen kant van den Poentjak rijkelijk in de theetuinen ziet liggen, niet minder versch dan die, welke men op de hellingen van den Gedeh heeft aangetroffen. Men vindt dus bij eene eerste doorkruising absoluut geen argumenten voor het bestaan van twee vulcanische massieven van totaal verschillenden ouderdom.

Wanneer men nu, in de hoop nadere argumenten voor de kaarteering te vinden, den tekst van VERBEEK en FENNEMA's „Geologie

---

[1]) Bladen A. II, A. III, B. II, B. III.

van Java en Madoera" opslaat, ziet men, dat er geenszins voldoende gronden voor de scheiding van oudmiocene eruptiva en jonge vulcanen in deze streek aangegeven zijn. In de Fransche uitgave (p. 506) vinden wij: „Autant qu'on ait pu juger par les afleurements insuffisants, les sédiments tertiaires semblent reposer au Nord et à l'Ouest sur l'andésite et contre celle-ci". De normale superpositie van de tertiaire sedimenten op de oude andesieten — waardoor immers de ouderdom dezer laatste zou bewezen worden — schijnt dus slechts op zeer onbevredigende wijze te zijn waargenomen. In eene volgende passage betoogen de schrijvers, dat in het groote oude-andesiet-massief verschillende erupties moeten hebben plaats gehad; zij vinden argumenten voor deze opvatting in de feiten, dat de gesteenten petrographisch nogal uiteenloopen, en dat er nog resten van verschillende kraterranden te herkennen zijn. Eén van de punten echter van deze „oude" kraterranden — de Goenoeng Limo — is volgens de schrijvers een jonge vulcaan, terwijl ook voor een tweede punt — de G. Kentiana — de mogelijkheid van geringen ouderdom wordt opengehouden, „mais les autres points d'éruption appartiendront sans doute à l'ancien massif andésitique" (p. 506).

Men vindt dus in den tekst geen overtuigende argumenten voor den hoogen ouderdom der „oude" andesieten oostelijk van Buitenzorg; integendeel, men ontmoet aanwijzingen, dat de auteurs zelf zich onzeker voelden, en bovendien is er één belangrijk feit, dat op geringen ouderdom der andesieten schijnt te wijzen. Verbeek en Fennema geven immers aan, dat er nog sporen van vrij duidelijke kraterranden binnen het massief te herkennen zijn. Bedenken wij nu, dat volgens hunne opvattingen de „oude vulcanen" het materiaal voor alle lagen der miocene brecciën en conglomeraten hebben moeten opleveren, die soms duizenden meters dik zijn, dat voorts, na het oud-mioceen, minstens één intensieve plooiing het Tertiair van Java getroffen heeft, dan kunnen wij ons nauwelijks voorstellen, dat vulcanen een zeer langdurig tijkperk van denudatie en eene intensieve plooiing zóó overleefd zouden hebben, dat zij nu nog herkenbare kraterranden bevatten.

Deze overwegingen, die zich vanzelf aan den geoloog opdringen, die de reis van Tjiandjoer naar Buitenzorg maakt, waren aanleiding, dat ik excursies begon te maken, om de vraag naar den relatieven ouderdom van Tertiair en Eruptiva bij Buitenzorg nader te onderzoeken. Tusschen September 1914 en Mei 1917 werden er 21 dagen aan het veldwerk besteed.

Het was a priori te verwachten, dat eene nauwkeurige bestu-

deering van het sedimentaire tertiair om Buitenzorg voldoende gegevens zou opleveren, om te beoordeelen, of de „Oude Andesieten" inderdaad ouder zijn dan het sedimentaire tertiair en dus a fortiori veel ouder dan de vulcaanmantels van Gedeh en Salak, of dat alle eruptiva om Buitenzorg tot één periode behooren. Zijn de „Oude Andesieten" prae- of oudmioceen, dan moeten de miocene lagen om deze massieven zeer grofkorrelig zijn; zij moeten veel puin van de oude in hunne nabijheid gelegen vulcanen bevatten, zij moeten „breccieus" zijn, gelijk immers ook VERBEEK en FENNEMA veronderstelden. Blijkt daarentegen het oudste deel van het sedimentaire tertiair in de buurt van de „Oude Andesieten" fijnkorrelig, en vrij van of arm aan vulcanisch materiaal te zijn, dan kan dit moeilijk anders verklaard worden dan door aan te nemen, dat de andesieten eerst nà afzetting van het tertiair zijn ontstaan. Bestonden voorts de groote massa's der oude eruptiva vóór de plooiing van het Tertiair, dan moet verwacht worden, dat in de buurt dezer massieven de tectoniek van het Tertiair zich eenigermate voegt naar de groote eruptieve massaas. Is echter de plooiing van het Tertiair ouder dan de „Oude Andesieten", dan kan het algemeene tectonische beeld van het Tertiair zich ongestoord tot aan, resp. in de eruptieve massa's voortzetten. Bovendien mag men verwachten, als het sedimentaire tertiair jonger dan de oude andesieten is, in de diepst opgeplooide deelen van het eerste de „Oude Andesieten" in normale ligging ònder het sedimentaire tertiair te zullen aantreffen. Zijn de andesieten jonger, dan mag men wel nauwelijks verwachten hunne doorbraaksplaatsen in het zeer slecht toegankelijke terrein te vinden, maar het zoude kunnen zijn, dat in hunne nabijheid het sedimentaire tertiair sporen van contactmetamorphose vertoonde, terwijl men voorts insluitsels van sedimentair tertiair in de andesieten zou kunnen vinden.

Facies en tectoniek van het sedimentaire tertiair zullen dus mogelijkerwijze waardevolle gegevens kunnen verschaffen.

Van eene directe vergelijking van de „Oude Andesieten" met de recente eruptiva in de buurt was a priori slechts weinig te verwachten. VERBEEK en FENNEMA hebben er al op gewezen, dat over het algemeen de „Oude Andesieten" van Java slechts weinig verschillen van de recente en hoogstens iets sterker verweerd zijn. Bedenkt men nu echter, dat soms aan recente vulcanen — ik denk aan de hellingen van Salak en Gedeh — de verweering reeds zóó ver is gegaan, dat uit de vulcanische tuffen geleiachtige gronden zijn ontstaan, waarin nog herkenbare andesietbrokken liggen, die zoo week als was zijn, dan ziet men in, dat de „Oude Andesieten" over het algemeen moeilijk nòg sterker verweerd kunnen zijn.

Gaan wij nu na, wat het resultaat van het plaatselijk onderzoek in de aangegeven richting was.

Gaat men van het landhuis Tjiloewar aan den weg Buitenzorg—Batavia naar het Zuidoosten[1]), dan loopt men eerst over bruinroode gronden, waarin men hier en daar andesietblokken ontwaart: het zijn de typische verweeringsproducten der recente Salak-Gedeh tufbrecciën en agglomeraten. Reeds vóórdat men aan de rivier Tji Keas komt, ziet men op sommige heuvels gele gronden, die aan de Tji Keas blijken het verweeringsproduct te zijn van een blauwgrijze, knollig-schalige, harde klei of kleischalie, die op sommige plaatsen kleine Foraminiferen (Rotalidae, Globigerinidae) bevat. Aan de Tji Keas komt in deze slecht gelaagde klei eene Globigerina-houdende mergelkalkbank voor, zoodat strekking en helling (N 60°0, 10°) gemeten kunnen worden. Op enkele plaatsen is de — gewoonlijk zeer fijnkorrelige — klei iets zandig: de slibresten blijken veel pyrietkorreltjes en kwartssplinters te bevatten, terwijl plagioklaas, amphibool, pyroxeen en andesietgrondmassa in elk geval ontbreken. Tusschen Tji Keas en Tji Teureup vinden wij aan het geïsoleerde heuveltje Pr. Bondol weer geheel analoge kleien, die hier met 14° naar het N. hellen. Van den Pr. Bondol loopt een weg naar het Zuiden, die den heuvelrug, welke op de kaart als Pr. Maoeng is is aangegeven, doorsnijdt. Tijdens mijn bezoek werd aan dezen weg gewerkt, en gedeeltelijk werd hij zelfs opgelegd, waarbij veel graafwerk voorkwam, zoodat de ontsluitingen zeer mooi waren. Tot dicht bij den rug van den Pr. Maoeng kon steeds de aanwezigheid van de harde, in vochtigen toestand plastisch wordende, grijsblauwe, geelwit verweerende knollig-schalige klei geconstateerd worden, die steeds naar het N. helde. De strekking is onveranderlijk ongeveer N 70°0, de helling neemt van het N. naar het Z. toe van ongeveer 15° tot meer dan 55°. Aanvankelijk verwondert men er zich over, dat in alle beekjes en op de heuvels zeer groote brokken andesiet liggen, maar spoedig overtuigt men zich, dat deze met de gesteenten van de kernen der heuvels niets te maken hebben, maar de relicten eener jonge tufbreccie-bedekking zijn. Op ééne plaats in de weginsnijding was zelfs zeer mooi te zien, hoe óp de steil opgerichte, gedenudeerde, witverweerde tertiaire klei discordant een roode, vulcanische grond met andesietbrokken lag.

Het feit, dat in de geheele omgeving van Buitenzorg dergelijke jonge vulcanische agglomeraten het onderliggende tertiair bedekken, maakt de geologische opname vaak bezwaarlijk, daar men in vele

[1]) Zie voor het volgende de bijgaande kaart en profielen.

gevallen slechts in diepe rivierinsnijdingen het vaste gesteente aantreft. Waarschijnlijk is het hieraan te wijten, dat VERBEEK en FENNEMA in deze streek zoovele „miocene breccien" hebben aangegeven.

Op de waterscheiding van den Pr. Maoeng is de weginsnijding 10 M. diep; ook hier treft men de typische blauwe klei aan, die nu echter 28° naar het Z. helt. Wij zijn hier in den kern eener anticlinale, in wier noordvleugel wij met eene 1500—2000 M. dikke, zeer gelijkmatige kleiformatie hebben kennis gemaakt. Ook de klei in de kern der anticlinale bleek slechts zeer weinig mineraalsplinters (kwarts) en absoluut geen andesietisch materiaal te bevatten.

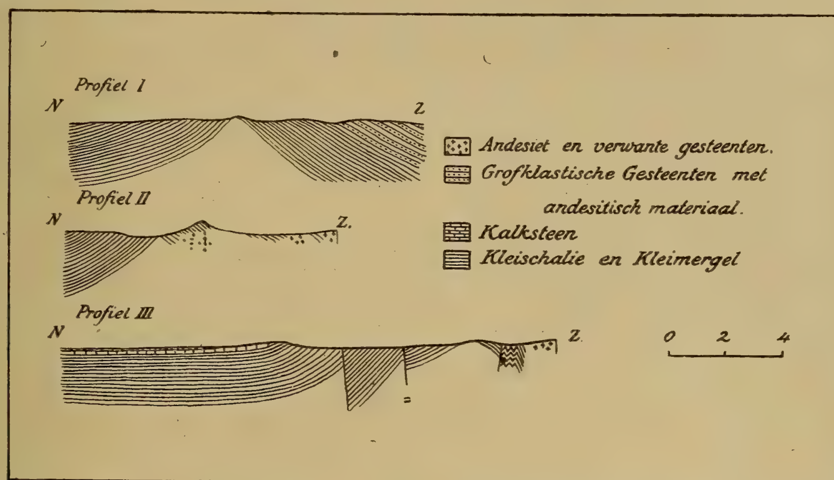
Aan de zuidelijke helling van den Pr. Maoeng ziet men weer herhaaldelijk de tertiaire klei, nu met zuidwaartsche helling. Terwijl echter in den Noordvleugel der anticlinale de strekking vrij regelmatig N.70°O was, wordt zij in den Zuidvleugel N. 70° W. tot N.50° W.; de anticlinale schijnt dus naar het Westen onder te duiken. Bezuiden de monding der Tji Djajanti in de Tji Keas ontbreken in deze laatste rivier eenigen tijd outsluitingen van tertiair gesteente. In den bovenloop der Tji Djajanti komen echter wederom de blauwgrijze, concretionaire kleischalies voor, die men ook op de Zuidhelling van den Pr. Karet vindt, waar zij met 55° naar het Z. hellen. Ook aan de Westhelling van den Pr. Karet treft men overal de kleiformatie aan, soms met Globigerinidae. Op éène plaats bevatte de klei een circa 5 c.M. dik, sterk verweerd, zandig laagje (N. 69° W. 24° Z.). Na slibbing van een klein monster bleek het zandige tusschenlaagje veel versche plagioklaassplinters en prachtig idiomorphe biotietplaatjes te bevatten.

Waar het dal der Tji Keas, ongeveer 1½ K.M. bezuiden de monding der Tji Djajanti in zuidoostelijke richting het bergland binnendringt, beginnen wederom de ontsluitingen: het zijn de bekende, iets mergelige harde kleien, die hier echter banken van kalkmergel, zandsteen en conglomeraten bevatten, welke 30—45° naar het Z. hellen. De strekking is N. 65° W. Eerst op dit niveau, dat stratigraphisch minstens 1700 M. boven de kernlagen der Pr. Maoeng anticlinale ligt, vinden wij dus in de tertiaire formatie talrijke grofklastische banken ingeschakeld. De kalkmergel bevat geen fossielen, de zandsteenen en conglomeraten zijn kalkhoudend, en alle gesteenten zijn zeer rijk aan andesietische bestanddeelen. In een klein, zuidelijk zijriviertje der Tji Keas kan men zeer mooi zien, dat in nog hoogere niveaus echte andesietische tufbrecciën volgen, die op hun beurt echter weer met zandsteenen en kleien afwisselen. In de zuidelijkste zijrivier van de Tji Keas, de Tji Bedoeg, treffen wij wederom de harde kleischalies aan, die hier naast banken van

andesietische zandsteenen, conglomeraten en breccieën eene laag van Globigerinamergel en een dunne bank van coralligenen kalksteen bevatten. In den laatsten komen Lithothamniën en Amphistegina voor. De richting is N. 55° W, de helling 30—31° Z. De zuidelijkste ontsluiting van het Tertiair vond ik in een riviertje benoorden Gadok, waar andesietische zanden en tuffen 20° naar het Z. helden.

Wij hebben dus in het boven beschreven profiel kennis gemaakt met eene tertiaire formatie, wier onderste, minstens 1700 M. dikke

afdeeling uit zeer gelijkmatige kleien bestaat, welke geen of zeer weinig vulcanisch materiaal bevatten. Hun marine oorsprong wordt bewezen door het sporadisch voorkomen van Foraminiferen. Verder naar boven toe worden de kleien geleidelijk verdrongen door grofklastische lagen, die uit vulcanisch materiaal zijn opgebouwd, terwijl de jongste lagen van het geplooide tertiair uitsluitend uit vulcanische zanden en tufbrecciën bestaan, die met geringe helling onder het Gedeh-massief wegduiken.



Naar het Oosten toe kan men nu de kleiformatie vervolgen tot waar Verbeek — ongeveer langs den bovenloop der Tji Teureup — de westgrens der „Oude Andesieten" aangegeven heeft. Tusschen de rivieren Tji Djanjanti, Tji Teureup en Tji Keas vindt men overal, waar het vaste gesteente zichtbaar is, de knollig-schalige kleien, vrij van vulcanisch materiaal, terug. Tusschen den bovenloop van Tji Keas en Tji Teureup liggen over eene zone van geringe breedte, maar van 1 K.M. lengte (richting ongeveer N 20° W.) op, of in de kleiformatie, vele reusachtige, tot 100 kubieke meter groote „wolzakken" van andesiet, die een groot blokveld vormen. Het is niet na te gaan, of deze blokken — gelijk de tallooze kleinere andesietfragmenten, die in het geheele gebied voorkomen (cf. pag. 674) — resten eener discordante, jonge bedekking met tufbrecciën zijn, of dat zij den dagzoom van eenen, de kleiformatie doorbrekenden andesietgang aangeven.

In den bovenloop der Tji Teureup vinden wij het bekende kleigesteente, dat hier Globigerinas bevat, en bovendien eenigszins verkiezeld is, zoodat het geslepen kan worden, weer terug met zuidwestelijke helling, midden tusschen ontsluitingen van andesietrotsen, die iets stroomafwaarts in een korrelig-kristallijn, diorietachtig

gesteente overgaan. Belangwekkend is, dat de holten der Globigerinas vaak verkiezeld zijn. In concordante ligging met dit kleigesteente treedt een hoogst eigenaardige, breccieuse kalksteen — met Lepidocyclina en Amphistegina — op. Hij bestaat uit onregelmatige deels zeer kristallijne, kalksteenfragmenten, die aan elkaar gecementeerd zijn door dunne tusschenlaagjes van het boven beschreven kleigesteente. Het maakt den indruk, alsof de kalksteen bij de gebergteplooiing in stukken is gebroken, en dat er deelen van de plastische klei tusschen geperst zijn. Vlak bij het contact met de oude andesieten, ja, bijna aan alle kanten door deze omgeven, vinden wij dus eene tertiaire formatie, die absoluut geen vulcanisch materiaal bevat. De hier voorkomende kleigesteenten verschillen alleen door grootere hardheid, het gevolg van lichte verkiezeling, van de meer westelijk gevonden kleischalies.

De Tji Teureup stroomafwaarts volgende, en herhaaldelijk ontsluitingen van normale, slechtgelaagde kleischalies aantreffende, nadert men den prachtig kegelvormigen, 870 M. hoogen Goenoeng Pantjar dien men reeds uit de verte als typische vulcaan bestempeld heeft, en die dan ook door Verbeek en Fennema als „Oude Andesiet" op de kaart is aangegeven. Hoe verwonderd is men derhalve, in de rivier wel is waar eenige reusachtige andesietblokken te vinden — wellicht de dagzoom van eenen gang — maar overigens om en op den berg alleen blauwwitte, min of meer verkiezelde kleischalies aan te treffen, wederom zonder een spoor van vulcanisch materiaal. Bovendien vindt men aan den westvoet van den berg nog eenen kalkzandsteen, die voornamelijk uit kwartssplinters is opgebouwd. Ook in dit gesteente ontbreekt vulcanisch materiaal. De verkiezelde kleischalie wordt op sommige plaatsen zóó hard, dat de inlanders ze als vuurslag gebruiken. In Profiel II hebben wij aangenomen, dat de kern van den kegelvormigen G. Pantjar door eene — met vraagteekens aangegeven — andesietmassa (eventueel ook een korrelig-kristallijn gesteente) gevormd wordt, en dat de verkiezelde kleischalie — wier verkiezeling een gevolg van contactmetamorphose zou zijn — als een mantel de vulcanische kern bedekt. Twee warme bronnen op de Noordhelling van den G. Pantjar steunen deze opvatting.

Zoowel in de Tji Teureup als in een riviertje oostelijk van den G. Pantjar werden losse brokken andesiet gevonden, die onmiskenbare insluitsels van tertiaire kleischalie bevatten. Hoewel het voor de hand ligt, den oorsprong dezer andesietblokken in het zuidelijk gelegen massief der „Oude Andesieten" te zoeken, zou het toch nog mogelijk kunnen zijn, dat zij van verder weg, uit het Gedeh-massief

kwamen. Daarom is hunne vondst niet absoluut bewijzend voor den betrekkelijk geringen ouderdom der „Oude Andesieten".

In het profiel over den G. Pantjar (N°. 11) vinden wij de as der Pr. Maoeng-anticlinale iets noordelijk van genoemden berg; ten NO. van den G. Pantjar werden n.l. nog zuidwaarts hellende kleischalies aangetroffen. In den Noordvleugel der anticlinale ligt in dit profiel de G. Hambalang, die, evenals de oostelijker gelegen G. Karang, reeds uit de verte — o. a. van den weg Batavia-Buitenzorg — er als eene duidelijk noordwaarts hellende plaat uitziet. Op den G. Hambalang treft men zeer weinig ontsluitingen van het Tertiair aan, een gevolg van de hier zeer hinderlijke bedekking met jong vulcanisch materiaal. Direct oostelijk van den G. Hambalang levert echter de Tji Leungsi eene bijna aanhoudende ontsluiting van het Tertiair. Aan haren linkeroever is op éene plaats in de jongste deelen der kleiformatie een Cycloclypeënrifkalk ingeschakeld, die naar het Oosten toe snel aan dikte toeneemt, aldaar aan de steile Zuidhelling van den G. Karang als witte rotszoom aan den dag treedt, en, in zeer vlakke ligging, ten Noorden van den G. Karang, het geheele terrein tot Kalapa Noengal bedekt (Profiel III). Deze kalksteenen bevatten naast Cycloclypeus nog Lepidocyclina en Amphistegina [1]).

Ook Zuidelijk van den G. Karang biedt de Tji Leungsi, die hier door eene nauwe kloof stroomt, eene bijna voortdurende ontsluiting van het Tertiair aan. Overal zijn het weer de blauwgrijze, soms mergelige kleischalies, die plaatselijk vele calcietgangen en septariën bevatten, die de geheele formatie opbouwen; vulcanisch materiaal ontbreekt ten eenenmale tot in de kern der hier zeer mooi ontsloten anticlinale, het oostelijk verlengde der Pr. Maoeng-anticlinale. Wel liggen op de gedenudeerde kleischalies discordant dikke rivierafzettingen van vulcanisch materiaal, waarin soms reusachtige blokken voorkomen, waarschijnlijk relicten eener jonge tufbreccië, die vroeger het geheele gebied der kleischalies bedekte. In het profiel van de Tji Leungsi is de kern der beschreven anticlinale vlak gewelfd; verder op den Zuidvleugel komen echter een aantal storingen voor, terwijl nog verder, in de onmiddellijke nabijheid der kleischalies — eenige kilometers westelijk van de Tji Leungsi — de vaste andesietrots kan worden waargenomen. Over het algemeen duiken de kleischalies hier in de richting van den andesiet onder.

Eene laatste serie van waarnemingen werd beoosten de Tji Leungsi

---

1) Op een plaats komen hier in het jongste deel der kleischalieformatie, nog boven de Cycloclypeuskalken eigenaardige veldspaatzanden voor.

in de stroomgebieden der Tji Djanggel en Tji Pamingkis gedaan. In de Tji Pamingkis vindt men beneden de uitmonding der Tji Handjawar alleen de typische kleiformatie, die hier eene eenigszins merkwaardige ligging vertoont: de lagen hellen vooral oostwaarts. Wellicht duikt hier de uitgestrekte anticlinale, die wij beoosten Buitenzorg uit het Westen zagen oprijzen, weer naar het Oosten onder.

In den bovenloop der Tji Djanggel werd zuidwaarts hellende kleischalie gevonden op slechts ongeveer 10 M. afstand van de steil oprijzende hoornblende-andesiet en diens brecciën. Het is hier dus wederom zeker, dat de kleischalie in de richting van den andesiet onderduikt, maar het blijft eene open vraag, of de andesiet de kleischalie bedekt, dan wel door eene verglijding ervan gescheiden is. Volkomen analoge verschijnselen werden tusschen de Tji Djanggel en de Tji Handjawar in een klein riviertje — de Tji Soerian — waargenomen. Op enkele punten in dit gebied ziet men bovendien duidelijk, dat hoornblende-andesietbrecciën op kleischalie rusten. Het is echter niet uitgesloten, dat dergelijke brecciënmassa's van de naburige bergen afgegleden zijn en nu secundair op de kleiformatie liggen, zoodat ook deze waarneming nog niet geheel bewijzend is voor den relatief geringen ouderdom der „Oude Andesieten", al verhoogt zij de waarschijnlijkheid daarvan.

Eene zeer belangwekkende waarneming werd ten slotte in de Tji Handjawar, direkt westelijk van den steil kegelvormigen, 970 M. hoogen Goenoeng Handjawong gedaan. Hier vindt men op den linker oever der rivier aan de basis vaste andesietrots, daarop eene fijnkorrelige, grijsgroene breccie van geringe dikte, en daarop weer uiterst dikke, grofblokkige brecciën. Alle brecciën hellen steil naar het Westen en het maakt geheel den indruk, alsof zij zich in de normale ligging bevinden, die zij moesten verkrijgen, als zij als effusiva van den G. Handjawong werden afgezet. In de fijnkorrelige breccie — een integreerend en overgeplaatst bestanddeel der „Oude Andesieten" — werden nu talrijke, kleine insluitsels van tertiaire kleischalie gevonden.

Wij zagen dus in het voorgaande, dat het sedimentaire tertiair beoosten Buitenzorg voor verreweg het grootste deel uit eene zeer fijnkorrelige kleiformatie is opgebouwd, waarin vulcanisch materiaal geheel of zoo goed als geheel ontbreekt. Naar boven toe treden echter in deze formatie grofklastische banken van vulcanisch materiaal op. De toestand is dus juist omgekeerd als Verbeek en Fennema veronderstelden, die aannamen, dat de diepere deelen van het Tertiair „breccieus", de jongere deelen „mergelig" zijn. Hiermede vervalt het voornaamste argument *voor* den hoogen ouderdom der

„Oude Andesieten". Laten wij nu nog eens nagaan, welke argumenten *tegen* eenen hoogen ouderdom dezer gesteenten spreken.

1. Nergens werden in de diepst opgeplooide deelen van het Tertiair ontsluitingen van Andesiet aangetroffen.

2. Het feit, dat op vele plaatsen zeer dicht bij de andesieten eene sedimentaire formatie, vrij van vulcanisch materiaal werd gevonden, spreekt sterk tegen eenen hoogeren ouderdom van andesieten dan van sedimenten. Slechts een uiterst gecompliceerd systeem van verglijdingen — waarvoor geenerlei aanwijzingen zijn — zou dit contact kunnen verklaren, als de andesieten ouder dan het sedimentaire tertiair waren.

3. Het feit, dat op verschillende plaatsen bij het contact de tertiaire kleien in de richting van den andesiet wegduiken, spreekt zeer sterk tegen eenen hoogeren ouderdom van andesiet dan van kleischalies.

4. De verkiezeling der kleischalies aan den G. Pantjar vindt slechts eene bevredigende verklaring, als men aanneemt, dat de andesieten jonger dan de kleischalies zijn.

5. Het voorkomen van klei-insluitels in losse andesietbrokken bewesten en beoosten den G. Pantjar wijst evenzoo op geringen ouderdom van den andesiet.

6. Het feit, dat tusschen Tji Djanggel en Tji Handjawar op enkele plaatsen andesietbrecciën op kleischalies liggen wordt het natuurlijkste verklaard door aan te nemen, dat de andesieten jonger dan de sedimenten zijn.

7. Het vinden van insluitsels van kleischalie in brecciën van den „Ouden Andesiet" aan den G. Handjawong bewijst ten slotte onweerlegbaar, dat de „Oude Andesieten" eerst ontstaan zijn na afzetting der tertiaire kleiformatie.

Wij kunnen dus het resultaat van ons onderzoek als volgt samenvatten:

De oude andesieten beoosten Buitenzorg zijn jonger dan het sedimentaire tertiair, dat hen omgeeft. Het sedimentaire tertiair beoosten Buitenzorg is voor het allergrootste deel als eene kleiformatie ontwikkeld: slechts in de jongste niveaus komen brecciën en verwante gesteenten voor.

De vraag blijft nog open, of de „Oude Andesieten" de eruptiepunten, uit welke de nog meegeplooide conglomeraten en brecciën van het jong-tertiair te voorschijn kwamen, en dus eenigszins ouder dan Gedeh-Salak zijn, of dat zij geheel synchroon met deze vulcanen zijn. De geringere hoogte en de minder zuivere vulcaanvormen in het gebied der „Oude Andesieten" schijnen voor de eerste opvatting

te spreken; eene positieve beantwoording dezer vraag zal echter slechts mogelijk zijn door gedetailleerde opnamen in het zeer moeilijk toegankelijke vulcanische gebied, en door aansluitende petrographische onderzoekingen.

Wij hebben in het bovenstaande een voorbeeld gegeven van eene streek, waar de bestaande geologische kaart van Java belangrijke correcties behoeft. Het zoude niet moeilijk zijn, — zelfs na betrekkelijk weinig veldwerk — het aantal dezer voorbeelden sterk te vermeerderen. Deze opmerking beoogt geen verwijt aan de vervaardigers der bestaande „Geologische Kaart" te zijn. Men kan alle achting hebben voor het uiterst omvangrijke werk, dat zij met weinig hulpkrachten tot stand brachten, en daarom toch op tekortkomingen van dit werk wijzen, die een noodzakelijk gevolg moesten zijn van het te vluchtig opgezette onderzoek. Het eenige verwijt, dat de vervaardigers der kaart treffen kan, is, dat zij, door eene te mooi uitziende kaart, met overal „doorgetrokken" formatiegrenzen, en vergezeld van tallooze profielen uit te geven, den indruk gevestigd hebben, dat er van dit eiland inderdaad eene vrij gedetailleerde geologische opname bestond. Daardoor is het mogelijk geweest, dat er op Java na de onderzoekingen van VERBEEK en FENNEMA nauwelijks meer aan de noodzakelijkheid van verder geologisch werk gedacht is.

Moge deze publicatie ertoe medewerken, om de overtuiging te vestigen, dat de geologische wetenschap nog veel belang heeft bij eene gedetailleerde herziening van de geologische opname van Java. De practijk heeft wenschen in gelijke richting reeds herhaaldelijk doen hooren, zonder dat er aan hare wenschen gevolg werd gegeven.

Buitenzorg, 1 Jan. 1917.

Natuurkunde. — De Heer W. H. JULIUS biedt een mededeeling aan namens de Heeren W. J. H. MOLL en L. S. ORNSTEIN: *„Bijdrage tot de studie der vloeibare kristallen. III. Smelt- en Stolverschijnselen bij para-azoxy-anisol."*

(Mede aangeboden door den Heer J. P. VAN DER STOK).

In onze tweede mededeeling over de extinctie van vloeibare kristallen merkten wij op, dat er o.a. bij para-azoxy-anisol, wat de extinctie betreft, verschil bestaat tusschen den vl.kr. toestand die ontstaat door de smelting der vaste krystallen („exvast"), en dien welke ontstaat bij de afkoeling van de isotrope vloeistof (exvloeibaar). Waar wij bij para-azoxy-anisol het bestaan hadden geconstateerd van twee vaste phasen, lag de vraag voor de hand of we met exvast en exvloeibaar mischien met twee verschillende vl.kr.-phasen te doen hadden. Om dit uit te maken was een onderzoek naar de juiste ligging der overgangspunten gewenscht.

Methode van Onderzoek.

We maakten daarbij gebruik van een soort stralingscalorimeter, die in fig. 1 schematisch is voorgesteld. De te onderzoeken stof (circa $\frac{1}{4}$ c.m.^{3}) vult voor de helft een dunwandig gouden bekertje M, waartegen aan den buitenkant eenerzijds een koperdraad, anderzijds een constantaandraad is gesoldeerd. Beide draden vormen een thermoëlement, met behulp waarvan de temperatuur van het bekertje en van zijn inhoud gemeten wordt[1]), en dienen tevens om het op te hangen binnen een koperen cylinder. Deze laatste is van onderen en van boven met

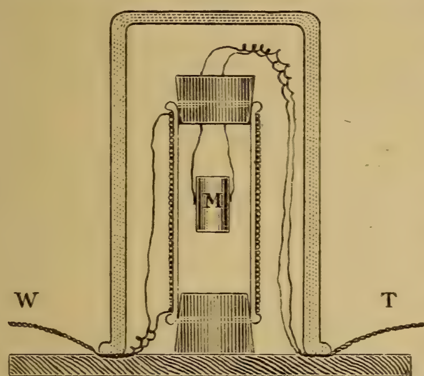


Fig. 1.

[1]) Voordat we tot de inrichting van het „thermobekertje" overgingen, hadden we voor onze temperatuurbepalingen de gewone methode gevolgd, d.w.z. een thermometer en later een thermoëlement *binnen* de te smelten stof geplaatst.

Daarbij deden zich echter een aantal „Schmutzeffekte" voor, die ons bij nader onderzoek bleken te moeten worden toegeschreven aan convectiestroomen.

Onze methode is uiteraard van deze storing geheel vrij.

een kurk gesloten en is, om electrisch verwarmd te kunnen worden, voorzien van een laag geïsoleerd draad. Het geheel staat op een tafeltje onder een molglas, dat alleen doorgang verleent aan de draden van den verwarmingsstroom *W* en die van den thermostroom *T*.

Het onderzoek kwam neer op het bepalen van temperatuur-tijd kromme bij constanten verwarmingsstroom. Wordt deze verwarmingsstroom gesloten, dan stijgt de temperatuur eerst snel, dan langzamer en nadert asymptotisch tot een grenswaarde. Wordt nu (ook vóór dat de grenstemperatuur bereikt is) de verwarmingsstroom verzwakt en verder constant gehouden, dan daalt de temperatuur eerst snel, dan langzamer tot een tweede lagere grenstemperatuur.

Wanneer binnen het beschouwde temperatuurgebied de stof in het bekertje smelt, stolt, of in het algemeen eenige phaseverandering ondergaat, zal dat op de *T-t* kromme zijn waar te nemen. Zoo zal gedurende toevoer van warmte aan het bekertje het begin van de smelting zich als een knik in den stijgenden tak voordoen. De plaats van den knik geeft de smelttemperatuur aan, en dat met véél hooger graad van nauwkeurigheid, dan bij temperatuurmeting binnen de stof ooit mogelijk zou zijn.

De tweede soldeerplaats van het thermoëlement bevond zich gedurende de waarneming in smeltend ijs. De thermostroom werd met een snelaanwijzenden galvanometer van MOLL gemeten. Om de uitslagen daarvan binnen perken te houden werd vooreerst de thermokracht met behulp van een constante stroombron en een weerstandsvertakking grootendeels gecompenseerd en bovendien de galvanometergevoeligheid sterk gereduceerd.

De galvanometeruitslagen werden op een registreertrommel opgeteekend en de *T-t* krommen dus rechtstreeks gefotografeerd. De figuren 2—6 zijn verkleinde reproducties van onze oorspronkelijke opnamen. De daaronder geplaatste cijfers geven in willekeurige maat de tijdelijke waarde aan van den verwarmingsstroom.

Een abscislengte van 8 c.M. komt overeen met een kwartier.

De stippellijn geeft in de verschillende figuren dezelfde temperatuur van circa 118° aan.

Discussie van de resultaten.

Fig. 2. De beide stijgende takken stemmen volkomen overeen, en scherp vertoont zich bij A het eerste overgangspunt, d.w.z. het smeltpunt van de vaste stof. Deze temperatuur, die circa 118° bedraagt, hebben we steeds als punt van uitgang gekozen. De sterke

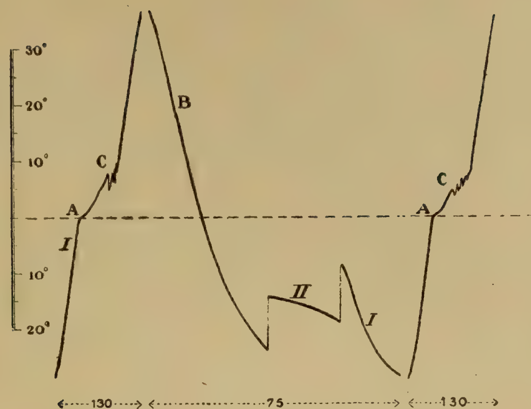


Fig. 2.

temperatuurschommelingen bij B zijn voor ons onderzoek zonder beteekenis en kunnen buiten beschouwing blijven [1]),

Het tweede overgangspunt is in den stijgenden tak tengevolge van haar steilheid moeilijk waarneembaar, in den dalenden tak komt het bij B beter tot zijn recht. Vervolgens merken we in den dalenden tak een sterke onderkoeling op tot ver beneden 100° en dan plotselinge warmte-ontwikkeling en stolling. De hoogste temperatuur die daarbij bereikt wordt (13°,5 beneden de nullijn) is het stolpunt van een zeer instabiele vaste phase, die we phase II willen noemen (phase I heeft het smeltpunt circa 118°), en die na korten tijd spontaan onder warmte-ontwikkeling in een andere phase overgaat. Waar-

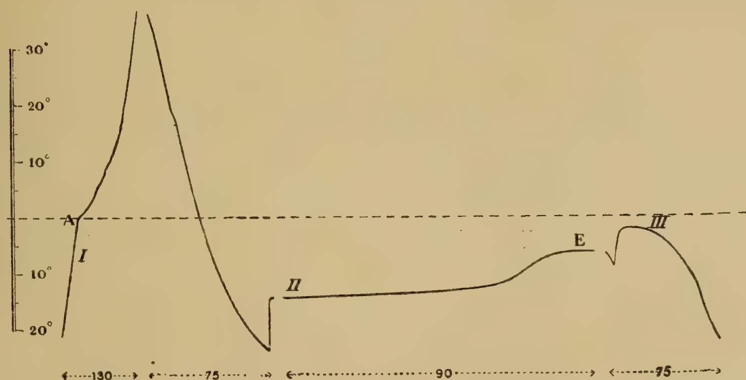


Fig. 3.

[1]) Zij vinden hun oorzaak in het feit dat het volume van para-azoxy-anisol bij smelting aanmerkelijk kleiner wordt. De binnenzijwand van het bekertje raakt tengevolge daarvan los van zijn inhoud en kan tijdelijk tot hooger temperatuur stijgen; totdat een druppel, die van de vaste kern afdruipt, weer een plotselinge daling der temperatuur veroorzaakt.

schijnlijk direct in phase I, immers bij warmtetoevoer vertoont zich hetzelfde smeltpunt van circa 118°.

Fig. 3. Na dezelfde voorgeschiedenis als in het geval door fig. 2 voorgesteld, volgt op de diepe onderkoeling wederom stolling tot de vaste phase II. Maar nu hebben we zorg gedragen dat dadelijk na het ontstaan dier phase warmte wordt toegevoerd door den verwarmingsstroom te versterken, en dat tot zoodanige waarde dat wèl de phase II gesmolten wordt maar de ontstaande vl.kr.-staat onderkoeld blijft. Terwijl bij E de temperatuur daarvan constant is geworden, hebben we, om het proces van stolling te verhaasten, den verwarmingsstroom verminderd en nauwelijks is tengevolge daarvan de temperatuur een paar graden gedaald, of onder warmte-ontwikkeling stolt de vl.kr.-stof en wel thans bij een temperatuur van 2° beneden de nullijn. We noemen dezen nieuwen toestand vaste phase III.

Fig. 4. geeft eveneens het ontstaan van phase III uit den onder-

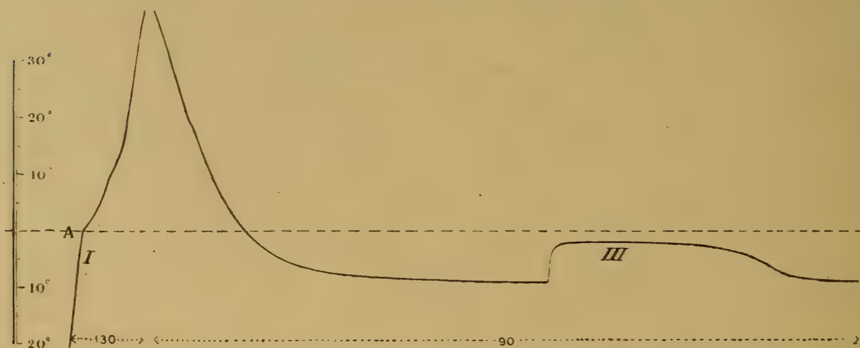


Fig. 4.

koelden vl.kr.-staat. De verwarmingsstroom gedurende de vooraf-gaande afkoeling was zoo gekozen dat het ontstaan van phase II uitgesloten was.

Fig. 5. geeft nogmaals het ontstaan van phase III bij uitsluiting van phase II. Maar waar de onderkoelde vl.kr.-staat in fig. 4 ex-

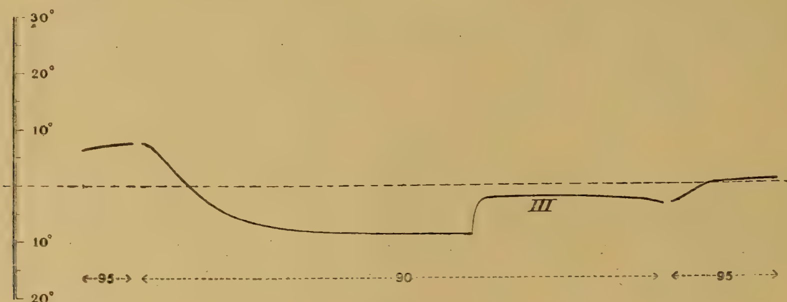


Fig. 5.

vloeibaar was, hebben we in fig. 5 met exvast te doen. Ten slotte geeft deze figuur nog de smelting van de phase III en daarbij doet zich het merkwaardige verschijnsel voor, dat phase III smelt bij een temperatuur die we als het smeltpunt kennen van phase I. Blijkbaar is dus phase III, terwijl ze ontstond, geleidelijk in phase I overgegaan.

Fig. 6 is opgenomen ter bestudeering van het tweede overgangspunt. Bij *F* gaat exvast, bij *G* gaat exvloeibaar onder warmte-

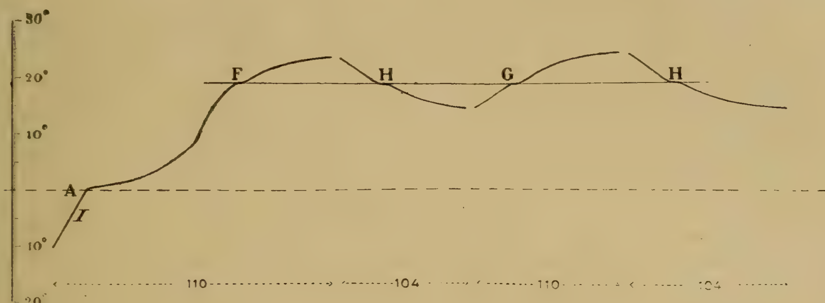


Fig. 6.

absorptie tot de isotrope phase over, *H* geeft het verschijnsel der troebeling onder warmte-ontwikkeling en de drie omzettingen *F*, *G* en *H* geschieden inderdaad bij eenzelfde temperatuur.

CONCLUSIE.

Terwijl we dus, wat de ligging der overgangspunten betreft, bij para-azoxy-anisol geen aanduiding hebben gevonden van een onderscheid tusschen exvast en exvloeibaar, zijn we bij ons onderzoek op het spoor gekomen van meerdere phasen in den vasten aggregaatstoestand. Behalve de drie phasen die we als I, II en III hebben onderscheiden, bestaat er zeker nog een vierde [1]) met een smeltpunt van circa 108°. Het schijnt dat deze phase, die bij dit onderzoek geen enkele maal is opgetreden, slechts in capillaire lagen (tusschen glas) bestaanbaar is.

Met deze korte, eenigszins schematische opsomming der meest opvallende feiten, die zich bij een onderzoek van de smelt- en stolverschijnselen van para-azoxy-anisol voordoen, willen wij volstaan. Hoe interessant een nader onderzoek van deze stof en misschien van andere stoffen volgens de aangegeven methode uit een phasetheoretisch oogpunt moge zijn, ons beider belangstelling is grooter voor vraagpunten van anderen aard.

Natuurkundig Laboratorium, Instituut voor Theoretische Natuurk Utrecht, September 1917.

[1]) Zie onze tweede bijdrage. Versl. Kon. Acad. v. Wetensch. XXV. pag. 1114.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 152*c* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: P. G. CATH, H. KAMERLINGH ONNES en J. M. BURGERS: „*Over het meten van lage temperaturen XXII. Vergelijking van den platina- en den goudweerstandsthermometer met den heliumthermometer*".

§ 1. *Inleiding.*

De metingen over den galvanischen weerstand van goud en platina medegedeeld in Comm. N°. 99*a*, 99*b*, 141*a* strekten zich uit over de temperatuurgebieden, die bereikt konden worden met behulp van cryostaten, gevuld met vloeibaar gemaakte gassen. Het gebied tusschen 55° K. en 27° K. kon, daar het hier buiten valt, niet onderzocht worden. Juist evenwel in dit gebied vertoont de verandering van den galvanischen weerstand van sommige zuivere metalen met de temperatuur eigenaardigheden, die een nader onderzoek zeer gewenscht maken. Reeds uit de onderzoekingen van H. KAMERLINGH ONNES en J. CLAY [1]) blijkt dat de sterke verandering van den galvanischen weerstand die bij waterstoftemperaturen aan den dag treedt, in dit gebied een aanvang nemen moet. Door NERNST [2]) is verder opgemerkt, dat het verschil tusschen 2 platina-weerstanden, uitgedrukt in hun weerstand bij 0° C., bij benadering door een lineaire functie van een der weerstanden kan worden voorgesteld [3]). Eene betrekking van den tweeden graad, gelijk HENNING [4]) heeft gebruikt, kan een betere

---

1) H. KAMERLINGH ONNES en J. CLAY, Comm. N°. 107*c*, p. 25. Zitt. versl. Mei 1908, XVII p. 95.

2) W. NERNST, Sitz. Ber. Berl. Akad. 1911, p. 314.

3) Dit volgt onmiddellijk uit den regel van MATTHIESEN De toepasselijkheid van dezen regel op het gebied der lage temperaturen werd door FLEMING bij het afdalen tot — 190° C. aangetoond. Wat de uitbreiding ook tot lagere temperaturen betreft vonden KAMERLINGH ONNES en CLAY, dat wel is waar bij de temperaturen die men met vloeibare waterstof verkrijgt de additieve weerstand niet meer geheel dezelfde is als bij minder lage temperaturen, maar dat toch de formule $r_{xT} = r_{iT} + px$, door welke zij het verschil van den weerstand r_{iT} van een draad van het zuivere of ideale materiaal bij T en den weerstand r_{xT} van een draad van dezelfde afmeting van een materiaal met gehalte x aan bijmengsel, met p groot en standvastig, voorstellen, in *eerste* benadering een beeld geeft van den invloed, die kleine bijmengselen op de verandering van den weerstand met de temperatuur uitoefenen. (Comm. n°. 99*c*, p. 20, Juli 1907). Stelt men $r_{xT}/r_{xo} = w$ en beschouwt men twee draden I en II, zoo komt $w_{II} - w_{I} = \lambda' (1 - w_{I})$, de relatie van NERNST met $\lambda' = \dfrac{p_{II} x_{II} - p_{I} x_{I}}{1 - p_{I} x_{I}}$. Vergel. de noot op pag. 694.

4) F. HENNING, Ann. d. Phys. 40 (1913), p. 635.

aansluiting geven. Holst [1]) die haar aan uitgebreid materiaal heeft getoetst, vond dat zulk eene formule boven ca. 80° K. voldoende aansluiting geeft. Voor de temperaturen van vloeibare waterstof schiet zij echter te kort [2]). Om den aard van het bedoelde verschil te leeren kennen zijn dus metingen tusschen 55° K. en 27° K. van belang, terwijl ze tevens meer algemeene gezichtspunten kunnen openen aangaande den aard der afhankelijkheid van den galvanischen weerstand van de temperatuur. Na de constructie van den waterstofdampcryostaat was een onderzoek in dit temperatuurgebied mogelijk en hebben wij derhalve deze metingen ter hand genomen.

Door een reeks metingen buiten het bedoelde gebied hebben we de daarbinnen verkregen resultaten uitgebreid, zoodat we nu in staat zijn gegevens mede te deelen omtrent den weerstand van goud en platina, zonder onderbrekingen doorloopende over het temperatuurinterval van 15° K. tot 273° K.

§ 2. *Toestellen.* Voor de inrichting der metingen tusschen 27° K. en 55° K. verwijzen we naar Comm. N°. 151*a*, fig. 1, waarin de gebruikte gasthermometer en weerstanden, gemonteerd in den dampcryostaat, geteekend zijn. Metingen buiten dit gebied geschiedden in een cryostaat die in inrichting niet belangrijk afweek van reeds vroeger beschreven vormen.

De goud- en platina-weerstanden waren gewonden op buizen van porcelein met dubbelen ingebakken schroefdraad. De platinadraden waren door de firma Heraeus als uiterst zuiver geleverd. De gouddraden zijn door bemiddeling van Dr. G. Holst in de werkplaatsen der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken over nieuwe diamanten getrokken. Hem en Dr. C. Hoitsema, die ons zuiver muntgoud voor het vervaardigen van deze draden verschafte, brengen wij hier onzen vriendelijken dank. De diameters van de goud- en platinadraden bedroegen $^1/_{10}$ en $^1/_{20}$ m.m. Voor hun gebruik werden de draden in thermisch stationnairen toestand gebracht door ze eenige malen afwisselend in vloeibare lucht te dompelen en uit te gloeien. Van een platinadraad, waarbij deze bewerking verzuimd was, bleek na afloop der metingen de nulpuntsweerstand belangrijk veranderd te zijn; dit maakte de uitkomsten der metingen met dezen draad twijfelachtig, zoodat ze in het volgende niet zijn opgenomen. De temperatuurbepalingen geschiedden met den heliumthermometer, die in Comm. N°. 151*a* beschreven is. De vriespuntsdruk was die van den internationalen heliumthermometer (1000 mM.).

[1]) G. Holst, Comm. N°. 148*a*, p. 8—10. Zitt. versl. Sept. 1915 XXIV (1) p. 603.
[2]) W. H. Keesom en H. Kamerlingh Onnes, Comm. N°. 143, p. 15. Zitt. versl. Oct. 1914 XXIII (1) p. 792.

§ 3. *Metingen en Resultaten.*

De weerstandsmetingen geschiedden over het algemeen voor weerstanden grooter dan 1 ohm volgens KOHLRAUSCH' methode van de overgrijpende nevensluiting; voor weerstanden kleiner dan 1 ohm met een compensatietoestel vrij van thermokrachten volgens DIESSELHORST, door de achtereenvolgende compensatie van de spanning op een standaardohm en op den weerstand, die achter elkander in éen keten zijn opgenomen. De temperaturen zijn tot de schaal der absolute temperatuur herleid met behulp van de correcties berekend uit de isothermenbepalingen voor helium (Comm. N°. 102*a*,*b* [1]) en berekend met 0.0036614 als spanningscoefficient [2]). De nauwkeurigheid van deze metingen kan op 0.01 graad gesteld worden voor de bepalingen, die hooger dan —216° C. en lager dan —252° C. liggen. Voor de metingen tusschen deze grenzen dient door de mindere standvastigheid van de temperatuur in den dampcryostaat de nauwkeurigheid niet hooger dan $^1/_{50}$ graad gesteld te worden.

Tabel I en II bevatten de resultaten der metingen van de twee

TABEL I. Verandering van den weerstand der *Goud*-draden *Au*—11 en *Au*—12 met de temperatuur.

θ	T	W_{11}	$w_{11} = \left(\frac{W}{W_0}\right)_{11}$	θ	T	W_{12}	$w_{12} = \left(\frac{W}{W_0}\right)_{12}$
0°.00 C.	273°.09 K.	2.8845	1.00000	0°.00 C.	273°.09 K	12.161	1.00000
−61.87	211.22	2.1797	0.75565	−61.87	211.22	9.1890	0.75561
84.97	188.12	1.9166	0.66443	84.97	188.12	8.0822	0.66460
102.22	170.87	1.7200	0.59628	102.22	170.87	7.2556	0.59663
130.28	142.81	1.3992	0.48507	130.28	142.81	5.9062	0.48567
145.86	127.23	1.2194	0.42273	145.86	127.23	5.1500	0.42349
164.37	108.72	1.0028	0.34764	164.37	108.72	4.2388	0.34856
183.95	89.14	0.76900	0.26660	183.95	89.14	3.2565	0.26778
205.31	67.78	0.50756	0.17596	205.31	67.78	2.1566	0.17734
208.18	64.91	0.47204	0.16365	208.18	64.91	2.0075	0.16508
216.26	56.83	0.37226	0.12906	216.26	56.83	1.5853	0.13036
222.78	50.31	0.29220	0.10130	222.78	50.31	1.24664	0.10251
236.80	36.29	0.13462	0.04667	236.79	36.30	0.58166	0.047830
240.25	32.84	0.10204	0.03528	240.26	32.83	0.44276	0.036409
243.68	29.41	0.073627	0.02553	243.67	29.42	0.32277	0.026541
245.80	27.29	0.058824	0.02039	245.80	27.29	0.25856	0.021262
252.57	20.52	0.024361	0.00845	252.57	20.52	9.11073	0.0091054
255.01	18.08	0.017124	0.00594	255.01	18.08	0.079576	0.0065435

[1]) Zij zijn dus uitgedrukt in wat in Comm. Suppl. N°. 34*a* genoemd is de internationale KELVINschaal.

[2]) Verg. Comm. N°. 141*a*, p. 5, Zitt. Versl. Mei 1914, XXIII (1) p. 178.

TABEL II. Verandering van den weerstand der *Platina*-draden *Pt*—21 en *Pt*—26 met de temperatuur.

θ	T	W_{21}	$w_{21} = \left(\frac{W}{W_0}\right)_{21}$	θ	T	W_{26}	$w_{26} = \left(\frac{W}{W_0}\right)_{26}$
0°.00C.	273°.09K.	57.849	1.00000	0°.00C.	273°.09K.	20.430	1.00000
—23.01	250.08	52.579	0.90890	—23.01	250.08	18.564	0.9 867
43.02	230.07	47.961	0.82907	43.02	230.07	16.924	0.82839
61.30	211.79	43.702	0.75545	61.30	211.79	15.415	0.75453
103.02	170.07	33.908	0.58615	103.02	170.07	11.945	0.58468
112.72	160.37	31.601	0.54627	112.72	160.37	11.128	0.54469
120.83	152.26	29.663	0.51277	120.83	152.26	10.442	0.51111
130.37	142.72	27.370	0.47313	130.37	142.72	9.629	0.47132
143.65	129.44	24.159	0.41762	143.65	129.44	8.493	0.41570
183.95	89.14	14.234	0 24605	183.95	89.14	4.9799	0.24375
187.11	85.98	13.449	0.23249	187.11	85.98	4.7018	0.23014
195.88	77.21	11.266	0.19475	195.88	77.21	3.9294	0.19233
205.31	67.78	8.9430	0.15459	205.31	67.78	3.1074	0.15210
208.18	64.91	8.2499	0.14261	208.18	64.91	2.8625	0.14011
212.05	61.04	7.3278	0.12667	212.05	61.04	2.5373	0.12419
216.26	56.83	6.3398	0.10959	216.26	56.83	2.1869	0.10704
222.78	50.31	4.8753	0.084278				
228.71	44.38	3.6739	0.063510				
229.26	43.83	3.5726	0.061757				
229.31	43.78	3.5615	0.061566				
230.00	43.09	3.4302	0.059297				
231.70	41.39	3.1247	0.054016				
233.61	39.48	2.7955	0.048324				
236.80	36.29	2.2881	0.039554				
236.84	36.25	2.2807	0.039425	236.81	36.28	0.75768	0.037087
240.26	32.83	1.8059	0.031219	240.26	32.83	0.58722	0.028743
241.77	31.32	1.6152	0.027921	241.78	31.31	0.52036	0.025470
243.21	29.88	1.4575	0.025195	243.21	29.88	0.46372	0.022698
243.67	29.42	1.4030	0.024253				
244.69	28.40	1.3030	0.022524				
245.79	27.30	1.1917	0.020618	245.79	27.30	0.37198	0.018208
252.47	20.62	0.7251	0.012535	252.51	20.58	0.2078	0.010172
252.57	20.52	0.7182	0.012415	252.57	20.52	0.2064	0.010103
252.59	20.50	0.7180	0.012412	252.57	20.52	0.2063	0.010098
254.05	19.04	0.6499	0.011235	252.59	20.50	0.2062	0.010093
255.01	18.08	0.6108	0.010559	252.68	20.31	0.2046	0.010015
256.15	16.94	0.5713	0.0098758	252.84	20.25	0.2021	0.0098924
257.73	15.36	0.5253	0.0090808	255.01	18.08	0.1706	0.0083504
258.89	14.20	0.4974	0.0085984	258.91	14.18	0.1340	0.0065589

goud- en de twee platina-draden. De eerste en tweede kolom geven de temperaturen aan bij welke de metingen verricht werden, beide kolommen gecorrigeerd op de KELVIN-schaal. In de derde kolom vindt men den weerstand in ohms en in de vierde kolom de verhouding van dezen weerstand tot dien bij 0° C.

§ 4. *Discussie.*

Bovenstaande gegevens, die zoowel voor goud- als voor platina waarden van $w = \frac{W}{W_0}$ bevatten van verschillende draden, gemeten bij gelijke temperaturen, kunnen nu gebruikt worden voor een onderzoek in hoeverre de betrekkingen van NERNST en van HENNING voor platina en voor goud geldig zijn.

A. Platina.

In tabel III is opgegeven het verschil $\Delta w = w_{21} - w_{26}$ tusschen de beide platinadraden *Pt*—21 en *Pt*—26, tegelijk met de waarde van $(1 - w_{26})$.

In fig. 1 is Δw voorgesteld als functie van $(1 - w_{26})$ (kromme *A*).

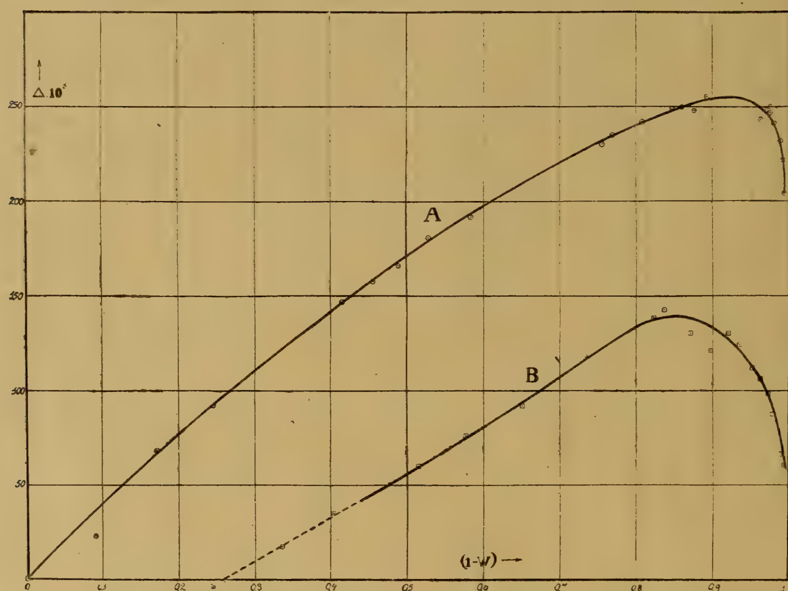


Fig. 1.

Opmerkelijk is de *knik* welke deze kromme bij lage temperaturen vertoont. Uit de figuur blijkt dat de formule van HENNING [1]) — die

---

[1]) F. HENNING, Ann. d. Phys. **40** (1913), p. 635 vgl.

$$\Delta = M(w-1) + N(w-1)^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

het verschil als kwadratische functie van $(1 - w_{26})$ voorstelt — tot aan:

$$1 - w_{26} = ca.\ 0.92$$
$$T = ca.\ \ 50°\ K.$$

te gebruiken is. Volgens NERNST stelt men de geteekende kromme

TABEL III. Verandering van den weerstand van *Platina*-draden met de temperatuur.

θ	T	$1-w_{26}$	$\Delta = w_{21}-w_{26}$
0°.00C.	273°.09K.	0.00000	0.00000
— 23.01	250.08	0.09133	0.00023
43.02	230.07	0.17161	0.00068
61.30	211.79	0.24547	0.00092
103.02	170.07	0.41532	0.00147
112.72	160.37	0.45531	0.00158
120.83	152.26	0.48889	0.00166
130.37	142.72	0.52868	0.00181
143.65	129.44	0.58430	0.00192
183.95	89.14	0.75625	0.00230
187.11	85.98	0.76986	0.00235
195.88	77.21	0.80767	0.00242
205.31	67.78	0.84790	0.00249
208.18	64.91	0.85989	0.00250
212.05	61.04	0.87581	0.00248
216.26	56.83	0.89296	0.00255
236.81	36.28	0.96291	0.00243
240.26	32.83	0.97126	0.00248
241.78	31.31	0.97453	0.00247
243.21	29.88	0.97730	0.00250
245.79	27.30	0.98179	0.00241
252.57	20.52	0.98990	0.00232
255.01	18.08	0.99265	0.00221
258.91	14.18	0.99344	0.00204

door een rechte voor [1]), wat slechts een zeer onvoldoende benadering oplevert.

Ter aanvulling van het bovenstaande zij nog het volgende opgemerkt.

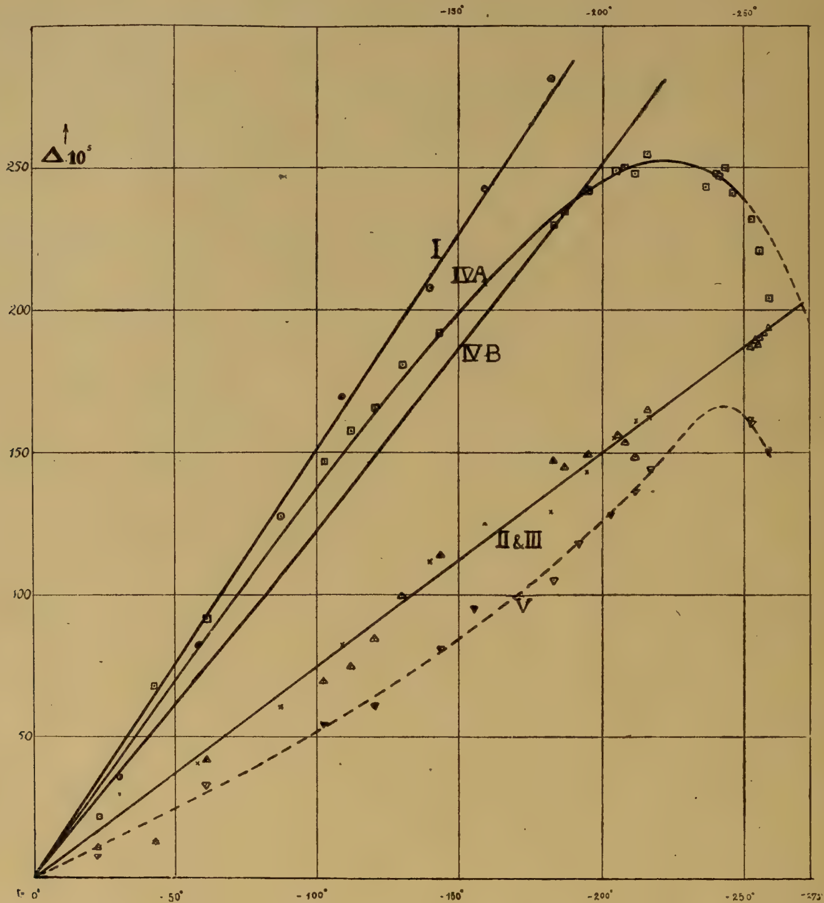


Fig. 2.

$\odot$: $\Delta_{I} = (w)_{Pt-I'} - (w)_{Pt32-PTR}$

$\times$: $\Delta_{II} = (w)_{Pt-I'} - (w)_{Pt-III}$

$\triangle$: $\Delta_{III} = (w)_{Pt-I'} - (w)_{21}$

$\boxdot$: $\Delta_{IV} = (w)_{21} - (w)_{26}$

$\bigtriangledown$: $\Delta_{V} = (w)_{28} - (w)_{21}$.

---

[1]) W. Nernst, Sitz. Ber. Berl Akad. 1911, p 314.

$$w_{II} = \frac{w_{I} - \lambda}{1 - \lambda}; \quad \text{dus} \quad w_{I} - w_{II} = \frac{\lambda\,(1 - w_{I})}{1 - \lambda} = \lambda' \,.\, (1 - w_{I}) \quad . \quad . \quad (2)$$

wanneer men $\lambda' = \dfrac{\lambda}{1-\lambda}$ stelt. Zie noot 3 p. 688.

D. In fig. 2 zijn de verschillen Δ tusschen de volgende draden uitgezet als functie der temperatuur:

(*a*) . . . . $\Delta_{I} = (w)_{PtI'} - (w)_{Pt32(PTR)}$

cf. J. CLAY, Jahrb. Rad. u. Elektr. XII, p. 263, 1915.
(Geteekend op schaal $\frac{1}{2}$ in vergelijking met de andere).

(*b*) . . . . $\Delta_{II} = (w)_{PtI'} - (w)_{PtIII}$

H. KAMERLINGH ONNES en J. CLAY Comm. N°. 99*b*; cf. J. CLAY l. c.

(*c*) . . . . $\Delta_{III} = (w)_{Pt-I'} - (w)_{21}$

afgeleid door uit de tabellen voor Pt'_{I} [1]) de waarden van w te berekenen voor die temperaturen waarbij *Pt*—21 is gemeten.

(*d*) . . . . $\Delta_{IV} = (w)_{21} - (w)_{26}$

(uit tabel III).

(*e*) . . . . $\Delta_{V} = (w)_{28} - (w)_{21}$

(De platinadraad *Pt*—28 is tegelijk met *Pt*—21 en andere gemeten bij de temperaturen van vloeibaar chloormethyl, ethyleen, zuurstof en waterstof; echter niet in het gebied tusschen 20° K. en 56° K).

Van deze krommen vertoonen enkele belangrijke punten van overeenkomst, andere opvallende verschillen. Sommige, zooals Δ_{I}, Δ_{II}, Δ_{III} kunnen met voldoende benadering door een lineaire functie van θ worden voorgesteld:

$$\Delta_{I} = -3{\cdot}03 \,.\, \theta \,.\, 10^{-5} \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

(tot ca. —180° C. zoover als de metingen zich uitstrekken);

$$\Delta_{II} = -0{\cdot}748 \,.\, \theta \,.\, 10^{-5} \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

(tot ca. —216° C. zoover als de metingen zich uitstrekken);

$$\Delta_{III} = -0{\cdot}748 \,.\, \theta \,.\, 10^{-5} \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

(tot in het waterstof-gebied). [2])

Dit laatste is zeer opmerkelijk: Δ_{III} vertoont niets van den knik welke bij Δ_{IV} en Δ_{V} voorkomt. Ook kan dientengevolge deze lijn beter als lineaire functie van θ dan als lineaire functie van w (formule van NERNST) worden voorgesteld. Vergelijk tabel IV, waarin, behalve de waargenomen waarde van Δ_{III}, opgegeven is: in kolom *A*:

$$\Delta_{A} = -0{\cdot}748 \,.\, \theta \,.\, 10^{-5}. \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

in kolom *B*:

$$\Delta_{B} = 189 \,.\, 10^{-5} \,.\, (1 - w_{PtI'}) \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

Verder is het eigenaardig dat Δ_{II} en Δ_{III} (tot —216° C.) volkomen over elkaar vallen; de weerstand van *Pt III* (Comm. 99b, 1907) en die van *Pt* 21 (1915/16) vertoonen dus in dit gebied hetzelfde verloop.

---

[1]) H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST, Comm. N°. 141*a*. G. HOLST, Comm. N°. 148*a*.

[2]) In fig. 2 zijn deze functies voorgesteld door de rechte lijnen I, II & III.

TABEL IV. Verandering van den weerstand van *Platina*-draden met de temperatuur.

$$\Delta_{III} = (w)_{PtI'} - (w)_{21}$$

θ	$(w)_{PtI'}$	Δ_{III}	A	B
0° C.	1·	0	0	0
— 23·01	0·90901	11.10—5	17.10—5	17.10—5
43·02	0·82920	13. „	32. „	32. „
61·30	0·75587	42. „	46. „	46. „
103·02	0·58685	70. »	77. „	78. „
112·72	0·54702	75. „	85. »	86. „
120·83	0·51362	85. „	91. „	92. „
130·37	0·47413	100. „	98. „	100. „
143·65	0 41876	114. „	107. „	110. „
183·95	0·24752	147. „	138. „	142. „
187·11	0·23393	145. „	140. „	145. „
195·88	0·19624	149. »	147. „	152. „
205·31	0·15615	156. „	154. „	160. „
208·18	0·14415	154. »	156. „	162. „
212·05	0·12815	148. „	159. „	165. „
216·26	0·11124	165. „	162. „	168. „
252·57	0·01429	187. „	189. „	186^{5}. „
254·05	0·01314	190. „	190. „	187. „
255·01	0·01248	192. „	191. „	187. „
256·15	0 01178	190. „	192. „	187. „
257·73	0·01100	192. „	193. „	187. „
258·89	0·01054	194. „	194. „	187. „

De krommen Δ_{IV} en Δ_{V} hebben beide een knik bij de temperaturen lager dan ca. —216° C. In het gebied boven —200° C. heeft Δ_{IV} de *holle* zijde naar beneden, Δ_{V} daarentegen de *bolle*. Dit laatste is merkwaardig in verband met de door CLAY voorgestelde formule:

$$\Delta = C(\alpha\theta + \beta\theta^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

waarin

$$\alpha = 0\ 0039164$$
$$\beta = -0{\cdot}009427 \,.\, 10^{-4}$$ [1])

Deze formule is kwadratisch, doch heeft slechts 1 parameter (C);

TABEL V. Verandering van den weerstand van *Platina*-draden met de temperatuur.

θ	Δ_{IV}	A	B
0° C.	0	0	0
— 23·01	23.10^{-5}	31.10^{-5}	28.10^{-5}
43·02	68 „	59 „	53 „
61·30	92 „	85 „	74 „
103·02	147 „	140 „	126 „
112·72	158 „	153 „	139 „
120·83	166 „	163 „	149 „
130·37	181 „	176 „	161 „
143·65	192 „	191 „	178 „
183·95	230 „	233 „	230 „
187·11	235 „	236 „	234 „
195·88	242 „	242 „	244 „
205·31	249 „	248 „	257 „
208·18	250 „	250 „	262 „
212·05	248 „	251 „	267 „
216·26	255 „	252 „	273 „
236·81	243 „	250 „	
240·26	248 „	249 „	
241·78	247 „	247 „	
243·21	250 „	245 „	
245·79	241 „	244 „	
252·57	232 „	237 „	
255·01	221 „	233 „	
258·91	204 „	227 „	

[1]) J. Clay, l. c., p. 261.

ze geeft een kromme welke steeds de *holle* zijde naar de θ-as heeft. Als herleidingsformule voor *Pt*—21 en *Pt*—26 kan ze dientengevolge niet dienen (zie tabel V, kolom *B* vorige pag.).

Men kan Δ_{IV} van 0° tot —240° C. voorstellen door de formule

$$10^5 \,.\, \Delta_{IV} = -1{\cdot}400 \,.\, \theta - 0{\cdot}35 \,.\, 10^{\frac{\theta}{100}} \quad . \;.\;.\;.\;. \quad (8)$$

zie tabel V, kolom *A* vorige pag. [1])

II. H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST hebben er reeds op gewezen dat de kromme welke de afwijkingen van de lineaire formule

$$\theta = -243 + 243\frac{W}{W_0} = -243\,(1 - w) \quad . \;.\;.\;. \quad (9)$$

voorstelt, in het gebied der laagste temperaturen die met vloeibare zuurstof kunnen worden bereikt, een vrij sterke ombuiging vertoont. [2]) Zij staat in verband met het buigpunt, waarover in Comm. n° 95 werd gehandeld.

Daar zij hun metingen niet lager dan tot —216° C. konden uitstrekken, waren ze niet in staat deze afwijking verder na te gaan. Ter aanvulling van hun onderzoek wordt hier gegeven de afwijkingskromme (fig. 3) van de lineaire formule voor de gebruikte Platinathermometers *Pt*—21 en *Pt*—26 [3]). Beneden —220° C. is de afwijking buitengewoon sterk, en het steile verloop van de kromme toont duidelijk dat bovengenoemde lineaire betrekking in dit gebied niet gebruikt kan worden voor de berekening van temperaturen.

III). Vergelijking der draden in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof.

De draden *Pt*—*B* (zie Comm. N°. 119, p. 19), $Pt_{I'}$ en *Pt*—21 zijn in het gebied van 14,2—20,5 K. vergeleken met *Pt*—26. Daartoe is voor *Pt*—26 een kwadratische interpolatie-formule berekend:

[1]) In tabel V zijn opgegeven, behalve de waarden van Δ_{IV} volgende uit de metingen (vergel tabel III). de waarden berekend met de exponentieele formule (8) (kolom *A*), en de waarden berekend met de formule van CLAY (7), waarin $C = -0.00305^8$ genomen is (Deze waarde van C is gevonden uit de waarde van Δ_{IV} bij $\theta = -183°.95$ (in overeenstemming met Jahrb. Rad. u. Elektr XII p. 261. 1915).
De verschillen tusschen Δobs en $(\Delta calc) B$ loopen op tot 0,00021, wat overeenkomt met een temperatuurverschil van ca. 0.05 graad.
In fig 2 zijn de functies, gegeven door de formules (8) en (7), resp voorgesteld door de krommen IV *A* en IV *B*.

[2]) Comm. N°. 141a, p. 9. Zitt. versl. Mei 1914. XXIII (I) p. 181.

[3]) De kromme stelt voor:

$$\Delta = -243\,(1 - w) - \theta$$

als functie van θ.

$$10^5\, w = 1097{\cdot}5 - 86{\cdot}70\, T + 4{\cdot}111\, T^2 \quad \ldots \ldots \quad (10)$$

De afwijkingen tusschen de waargenomen en de berekende waarden

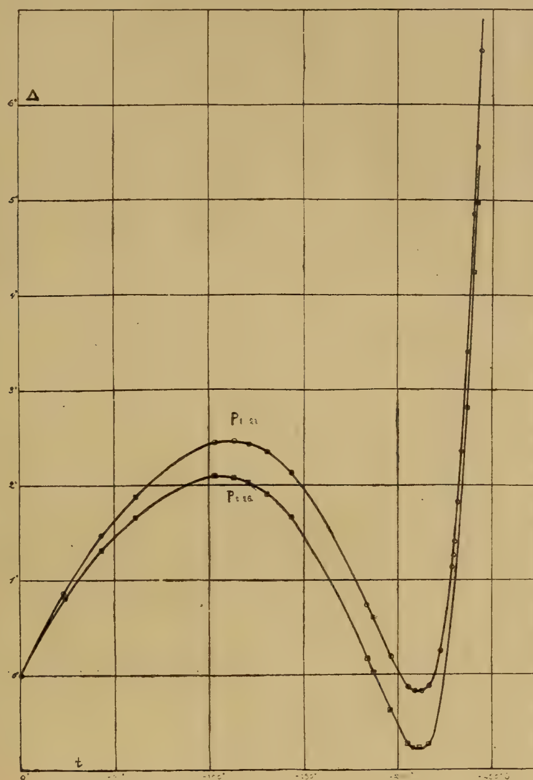


Fig. 3.

van w bedragen hoogstens $1{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$ (dus minder dan 2 $^0/_{00}$ van de waarde van den weerstand. (Zie tabel VI; in kolom O is opgenomen de waarde van w volgens de metingen; in kolom C de waarde uit form. (10)).

Met behulp van deze formule en van een afwijkingskromme is w_{26} berekend voor de temperaturen waarbij metingen van de andere draden verricht zijn. De resultaten der vergelijking vindt men in tabel VII.

B. Goud.

In tabel VIII is opgegeven het verschil $\Delta w = w_{12} - w_{11}$ tusschen de beide gouddraden *Au*—11 en *Au*—12, tegelijk met de waarde van $(1 - w_{11})$.— Hierbij behoort de kromme B in fig. 1, welke Δw als functie van $(1 - w_{11})$ voorstelt.

De kromme vertoont een knik bij ca. —210°.

TABEL VI. Verandering van den weerstand van *Platina*-draad *Pt*—26 met de temperatuur.

T	O	C	Diff.
20°58 K	1017·2.10−5	1016·4.10−5	+ 0·8.10−5
20·51	1009·8 „	1010·6 „	− 0·8 „
20·31	1001·5? „	994·4 „	? *)
20·25	989·2 „	989·6 „	− 0·4 „
[18·45]	861·0 „	859·3 „	+ 1·7 „
18·08	835·0 „	835·8 „	− 0·8 „
[16.37]	742·5 „	741·9 „	+ 0·6 „
15·15	690·2 „	689·6 „	+ 0·6 „
14·18	655.9 „	656·7 „	− 0.8 „

*) Teekent men w_{obs} *(O)* als functie van *T*, dan blijkt dit punt te vallen buiten de kromme welke door de overige punten gaat. Vermoedelijk is hier een fout in de waarde van w_{obs}.

TABEL VII. Verandering van den weerstand van *Platina*-draden met de temperatuur.

Pt—B, Comm. No. 119, p. 19.			
T	*Pt—B*	*Pt—26*	Diff.
20°2 *K*	0·0171	0·0098[5]	0·0072[5]
14°2	0·0135	0·0066	0·0069

Pt—I', Comm. No. 141a.			
T	*Pt—I'*	*Pt—26*	Diff.
20°43 K.	0·01421	0·01004	417.10−5
19·45	1343	929	414. „
18·04	1244	833	411. „
17·01	1182	774	408. „
16·04	1130	728	402. „
14·70	1073	673	400. „

Pt — 21. (Zie tabel II).			
T	*Pt* — 21	*Pt* — 26	Diff.
20°52 K.	0·01242	0·01010	232.10—5
19·04	1124	901	223. „
18·08	1056	835	221. „
16·94	988	771	217. „
15·36	908	699	209. „
14·20	860	659	201. „

TABEL VIII. Verandering van den weerstand van *Goud*-draden met de temperatuur.

θ	*T*	$(1 - w_{11})$	$\triangle = w_{12} - w_{11}$
0° C.	273°09 K.	0	0
— 61·87	211·22	0·24435	— 0·00004
84·97	188·12	0·33557	+ 0·00017
102·22	170·87	0·40372	0·00035
130·28	142·81	0·51493	0·00060
145·86	127·23	0·57727	0·00076
164·37	108·72	0·65236	0·00092
183·95	89·14	0·73340	0·00118
205·31	67·78	0·82404	0·00138
208·18	64·91	0·83635	0·00143
216·26	56·83	0·87094	0·00130
222·78	50·31	0·89870	0·00121
228·71	44·38	0·92311	0·00130
231·96	41·13	0·93579	0·00124
236·79	36·30	0·95329	0·00112
240·26	32·83	0·96465	0·00106
243·67	29·42	0·97444	0·00098
245·80	27·29	0·97961	0·00087
252·57	20·52	0·99155	0·00066
255·01	18·08	0·99406	0·00060
258·35	14·74	0·99621	0·00058

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. M. BURGERS: *„Gedwongen trillingen van mechanische systemen, wier bewegingen door quantenvoorwaarden zijn gebonden".*

(Mede aangeboden door den Heer H. KAMERLINGH ONNES).

§ 1. De berekeningen van DEBYE en SOMMERFELD over de dispersie van waterstof en andere gassen [1]), welke berusten op de atoommodellen van BOHR, hebben de vraag opgeworpen of men bij *mechanische systemen wier bewegingen door quantenvoorwaarden zijn gebonden*, de *gedwongen trillingen* op dezelfde wijze kan berekenen als waarop dit geschiedt in de klassieke mechanika [2]). DEBYE en SOMMERFELD maakten bij hun onderzoek eenerzijds gebruik van quantenonderstellingen om de grootte van de elektronenbanen vast te leggen — hiertoe diende de voorwaarde dat het moment van hoeveelheid van beweging van elk elektron gelijk moet wezen aan $\frac{h}{2\pi}$; — aan den anderen kant evenwel werden de bewegingen der elektronen onder den invloed van uitwendige elektrische trillingen volkomen klassiek berekend. Het maakt den indruk alsof er in deze methode van berekenen een tegenstrijdigheid ligt; bovendien is het moment van hoeveelheid van beweging van een elektron niet meer konstant, wanneer de gedwongen trillingen op de oorspronkelijke stationnaire beweging gesuperponeerd zijn, zoodat de ingevoerde quantenvoorwaarden niet meer streng geldig schijnen te wezen.

Het zij veroorloofd hier enkele opmerkingen te geven, welke er

---

[1]) P. DEBYE, Sitz. Ber. Münch. Akad. p. 1, 1915.
A. SOMMERFELD, Elster u. Geitel-Festschrift (Braunschw. 1915), p. 549.
Zie ook P SCHERRER, Die Rotationsdispersion von Wasserstoff, Inaug. Dissert. Göttingen, 1915.

[2]) Vergelijk: Mej. H. J. VAN LEEUWEN, deze Verslagen. XXIV, p. 1047, 1915.
J. M. BURGERS, deze Verslagen, XXV, p. 404, 1916.
C. DAVISSON, Phys. Rev. (2) VIII, p. 20, 1916.
N.B. Deze drie artikelen zijn echter hoofdzakelijk geschreven naar aanleiding van een andere kwestie: DEBYE werkt in zijn berekening ook met *instabiele* trillingen, en behandelt deze op dezelfde wijze als de stabiele. Deze kwestie wordt door het hier besprokene niet opgelost.

op wijzen dat de door DEBYE en SOMMERFELD gevolgde methode toch in harmonie gebracht kan worden met de opvattingen van de theorie der quanta.

§ 2. Onder „gedwongen bewegingen" van een mechanisch systeem verstaat men de bewegingen die het systeem uitvoert onder den invloed van uitwendige krachten, welke laatste gegeven funkties van den tijd zijn. Het ligt voor de hand aan te nemen dat deze krachten uitgeoefend worden door een ander mechanisch systeem (het systeem II) dat met het beschouwde systeem (I) op de een of andere wijze gekoppeld is [1]). Indien men onderstelt dat de koppeling tusschen (I) en (II) zeer zwak is, doch dat de bewegingen van (II) groote intensiteit bezitten, zal (II) een merkbaren invloed op (I) uitoefenen, terwijl omgekeerd (II) door (I) slechts weinig gestoord wordt. Gaat men tot het grensgeval over, dan komt het ten slotte op hetzelfde neer alsof op (I) bepaalde krachten werken, welke gegeven funkties van den tijd zijn [2]).

Wil men nu quantenvoorwaarden invoeren, dan moet men die eerst voor het totale systeem (dat ontstaan is door de koppeling van (I) met (II)) opstellen, en daarna onderzoeken waarin deze overgaan, wanneer men de koppeling zwakker en zwakker maakt, en tegelijk de beweging van (II) sterker en sterker, door bepaalde quantengetallen — n.l. die welke om zoo te zeggen behooren bij de vrijheidsgraden van (II) — steeds grooter te nemen.

§ 3. *Voorbeeld.*

Ter illustratie van het bovenstaande diene een resonator van PLANCK met eigenfrequentie ω, waarop een periodieke elektrische kracht werkt met frequentie s ($s \neq \omega$). De funktie van LAGRANGE voor den resonator kan in den vorm gebracht worden:

$$L_I = \tfrac{1}{2}(\dot{q}^2 - \omega^2 q^2) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

de vergelijking voor de gedwongen trillingen luidt:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L_I}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial L_I}{\partial q} = F \,.\, \cos s\,(t - t_0) \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Als systeem (II) kan nu dienen een elektrische trillingsketen (bv. een kondensator met een spiraal van zelfinduktie), welke de perio-

[1]) Het vervangen van „uitwendige krachten" door een koppeling van het beschouwde systeem met een ander, is reeds ingevoerd door H. HERTZ in zijn *Prinzipien der Mechanik* (Leipzig 1894).

[2]) Het spreekt vanzelf dat het systeem (II) en de koppeling van (II) met (I) gekozen moet worden in overeenstemming met de uitwendige krachten die door (II) vervangen zullen worden.

dieke kracht $F.\cos s(t-t_0)$ opwekt. De LAGRANGE-funktie van dit systeem (II) is:

$$L_{II} = \tfrac{1}{2}(\dot{y}^2 - s^2 y^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

hierin is y een maat voor de lading van den kondensator.

Koppelt men (I) en (II), dan wordt de LAGRANGE-funktie van het totale systeem:

$$L = L_I + L_{II} + \mu \,.\, \lambda\,(q, \dot{q}, y, \dot{y}) =$$

$$= \tfrac{1}{2}\dot{q}^2 + \tfrac{1}{2}\dot{y}^2 - \frac{\omega^2}{2} q^2 - \frac{s^2}{2} y^2 + \mu q y \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

λ zou men den naam van koppelingsfunktie kunnen geven; μ is de koppelingsparameter; ondersteld wordt dat deze laatste zoo klein is, dat kwadraten en hoogere machten ervan verwaarloosd mogen worden.

Uit (4) volgt voor de bewegingsvergelijking voor q:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L_I}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial L_I}{\partial q} - \mu y = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

dit stemt overeen met (2) zoo: $\mu\, y = F.\cos s(t-t_0)$ is.

Men moet nu het door (4) gekarakteriseerde probleem oplossen, en hiervoor quantenvoorwaarden invoeren. Het eenvoudigste geschiedt dit hier door op de hoofdkoordinaten over te gaan, met behulp van de substituties:

$$\left.\begin{aligned} q &= q' \,.\, \cos a + y' \,.\, \sin a \\ y &= -\,q' \,.\, \sin a + y' \,.\, \cos a \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

waar:

$$tg\, 2a = \frac{2\mu}{\omega^2 - s^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Met verwaarloozing van μ^2, enz. vindt men:

$$\left.\begin{aligned} q &= q' + y' \frac{\mu}{\omega^2 - s^2} \\ y &= y' - q' \frac{\mu}{\omega^2 - s^2} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

$$L = \tfrac{1}{2}(\dot{q}')^2 + \tfrac{1}{2}(\dot{y}')^2 - \frac{\omega^2}{2}(q')^2 - \frac{s^2}{2}(y')^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

q' en y' voeren beide enkelvoudige harmonische bewegingen uit:

$$q' = C_1 \,.\, \cos \omega\,(t - t_1) \quad ; \quad y' = C_2 \,.\, \cos s\,(t - t_2) \quad . \quad . \quad (10)$$

De quantenvoorwaarden luiden, op grond van de bekende formule van PLANCK:

$$\frac{2\pi C_1^2}{2\omega}(= 2\pi P_1) = n_1 h \quad ; \quad \frac{2\pi C_2^2}{2s}(= 2\pi P_2) = n_2 h \quad . \quad . \quad (11)$$

Voor de beweging van q vindt men dus:

$$q=\sqrt{\frac{n_1 h\omega}{\pi}}\,.\,\cos\omega\,(t-t_1)+\frac{\mu}{\omega^2-s^2}\sqrt{\frac{n_2 hs}{\pi}}\,.\,\cos s\,(t-t_2)\,.\quad(12)$$

Stelt men nog: $\mu\sqrt{n_2 hs/\pi}=F$, dan is:

$$q=\sqrt{\frac{n_1 h\omega}{\pi}}\,.\,\cos\omega\,(t-t_1)+\frac{F}{\omega^2-s^2}\,.\,\cos s\,(t-t_2)\,.\quad .\quad(12a)$$

De beweging van q is dus een superpositie van de eigentrilling — welke op de gewone wijze gequantiseerd is — en de gedwongen trilling. Daar μ zeer klein en n_2 zeer groot is, kan men praktisch F als *kontinu veranderlijk* beschouwen [1] [2].

§ 4. *Algemeen geval.*

In het algemeen kan men de berekening volgens onderstaand schema uitvoeren:

De koordinaten van het oorspronkelijke systeem (I) zijn: $q_1 \ldots q_f$; die van (II): $y_1 \ldots y_k$. De LAGRANGE-funktie van (I) afzonderlijk zij: $L_I(\dot{q},q)$; die van (II): $L_{II}(\dot{y},y)$; koppelt men de beide systemen, dan is de LAGRANGE-funktie van het totale systeem:

[1] Voor een kleine elektrische trillingsketen bestaande uit Leidsche flesch met een spiraal van zelfinduktie, is bv. de energie van de orde 1 Joule $=10^7$ erg; de frequentie van de orde: 10^6; dus is n_2 van de orde van grootte: 10^{27}.

[2] Bij het algemeen probleem der gedwongen trillingen van een systeem van meerdere graden van vrijheid heeft men:

a) funktie van LAGRANGE voor het oorspronkelijke systeem (I):

$$L_{\rm I}=\tfrac{1}{2}\{\Sigma A_{kl}\dot{q}_k\dot{q}_l+\Sigma B_{kl}\dot{q}_k q_l+\Sigma C_{kl}q_k q_l\}\,;$$

b) idem voor het systeem (II):

$$L_{\rm II}=\tfrac{1}{2}\,\Sigma\,(\dot{x}_i^2-s_i^2\,.\,x_i^2)\,;$$

c) koppelingsfunktie:

$$\lambda=\Sigma\,\gamma_{ki}\,q_k\,x_i\,.$$

De LAGRANGE-funktie voor het totale systeem is:

$$L=L_{\rm I}+L_{\rm II}+\mu\lambda\,,$$

zoodat de bewegingsvergelijking voor de koordinaat q_k luidt:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L_{\rm I}}{\partial\dot{q}_k}\right)-\frac{\partial L_{\rm I}}{\partial q_k}=\mu\sum_i\gamma_{ki}x_i\,.$$

In het rechterlid deze vergelijking stelt: $\mu\gamma_{ki}x_i$ voor: „de projektie van de kracht μx_i op de richting der koordinaat q_k".

De berekening verloopt op een dergelijke wijze als in het behandelde voorbeeld; men komt tot hetzelfde resultaat: op de eigentrillingen van het systeem zijn de gedwongen trillingen gesuperponeerd; de amplituden der vrije trillingen worden op de gewone wijze door de quantenformules vastgelegd.

$$L = L_{\rm I}(\dot{q}, q) + L_{\rm II}(\dot{y}, y) + \mu \,.\, \lambda(\dot{q}, \dot{y}, q, y). \quad . \quad . \quad (13)$$ [1]

Men kan nu de momenten invoeren:

$$\left.\begin{aligned} p_i &= \frac{\partial L_{\rm I}}{\partial \dot{q}_i} + \mu \frac{\partial \lambda}{\partial \dot{q}_i} \\ x_j &= \frac{\partial L_{\rm II}}{\partial \dot{y}_j} + \mu \frac{\partial \lambda}{\partial \dot{y}_j} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

en overgaan op de funktie van HAMILTON:

$$H = -L + \Sigma p_i \dot{q}_i + \Sigma x_j \dot{y}_j =$$

$$= H_{\rm I}(p, q) + H_{\rm II}(x, y) + \mu \,.\, \gamma_1(p, q, x, y) + \mu^2 \,.\, \gamma_2(p, q, x, y) + ... \quad (15)$$

$H_{\rm I}$ en $H_{\rm II}$ zijn de funkties van HAMILTON, welke behooren bij $L_{\rm I}$ en $L_{\rm II}$ afzonderlijk; $\mu \,.\, \gamma_1 + \mu^2 \,.\, \gamma_2 + \ldots\ldots$ is de *storingsfunktie.*

Nu zal worden aangenomen dat de oplossingen van de bewegingsvergelijkingen der beide systemen afzonderlijk bekend zijn, en dat men deze kan uitdrukken als periodieke funkties van z.g. *hoekvariabelen*; voor het systeem (I): $Q_1 \ldots Q_f$; voor (II): $Y_1 \ldots Y_k$. Laat de bij deze hoekvariabelen behoorende kanonische momenten zijn: voor (I): $P_1 \ldots P_f$; voor (II): $X_1 \ldots X_k$; dan kunnen de variabelen q en p uitgedrukt worden als funkties van Q en P; y en x evenzoo als funkties van Y en X, welke funkties in de Q's, resp. in de Y's,

[1]) Om een zoo algemeen mogelijke koppeling toe te laten is hier begonnen met de funktie van LAGRANGE: men kan deze funktie onmiddellijk opstellen voor alle (holonome) mechanische systemen, en ook voor elektrodynamische.

Als voorbeelden kunnen — behalve het in § 3 behandelde — nog genoemd worden:

a) magnetische koppeling van een stroomkring (bv. een rondloopende elektronenring) met een elektrische trillingsketen:

$$L_{\rm II} = \tfrac{1}{2}(\dot{y}^2 - s^2 y^2) \;; \qquad \mu\lambda = \mu A \dot{q} \dot{y} \;;$$

$\dot{q}$ en $\dot{y}$ bepalen de stroomsterkten; μA is de koefficiënt van onderlinge induktie;

b) beweging van een elektron in een periodiek wisselend magnetisch veld;

$$L_{\rm II} = \tfrac{1}{2}(\dot{y}^2 - s^2 y^2) \;; \qquad \mu\lambda = \mu A y (\xi \dot{\eta} - \eta \dot{\xi}) \;;$$

(ξ, ν, ζ zijn de rechthoekige koordinaten van het elektron; het magnetisch veld is parallel aan de ζ as, en wordt beschouwd afkomstig te zijn van een elektrische trillingsketen; de stroomsterkte in de laatste is $\dot{y}$);

c) beïnvloeding door een konstante kracht:

$$L_{\rm II} = \tfrac{1}{2}\dot{x}^2 \;; \qquad \mu \,.\, \lambda = \mu \,.\, q \,.\, x.$$

(Het verdient nog opmerking dat de koppelingen van geheel anderen aard welke gewoonlijk in de analytische mechanika beschouwd worden, bv. dat tusschen een koordinaat q van (I) en een koordinaat y van (II) de betrekking bestaat:

$$y - q = \text{konstante},$$

en derg., door het bovenstaande *niet* omvat worden).

periodiek zijn met de periode 2π [1]). Om het volledige (het „gestoorde”) probleem (15) op te lossen, substitueert men in (15) voor p, q, x, y deze uitdrukkingen; daar de P's en Q's, en evenzoo de X's en Y's, ondersteld worden kanonische variabelen te zijn, blijven de bewegingsvergelijkingen den HAMILTON'schen vorm behouden. Als funktie van HAMILTON krijgt men:

$$K = H = K_{I}(P) + K_{II}(X) + \mu . R_1 (P, Q, X, Y) + \mu^2 . R_2 . . \quad (16)$$

Men kan volgens de methoden der storingstheorie oplossingen van deze vergelijkingen krijgen, welke voortschrijden naar opklimmende machten van de grootheid μ [2]); zijn: Q^0, Y^0 nieuwe hoekvariabelen en P^0, X^0 de gekonjugeerde kanonische momenten, dan hebben de oplossingen den vorm:

$$\left.\begin{aligned} Q_i &= Q_i^0 + \mu . Q_i^1 (P^0, Q^0, X^0, Y^0) + \mu^2 \; Q_i^2 (P^0, Q^0, X^0, Y^0) + \ldots \\ P_i &= P_i^0 + \mu . P_i^1 (P^0, Q^0, X^0, Y^0) + \mu^2 . P_i^2 (P^0, Q^0, X^0, Y^0) + \ldots \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

enz. Hierin zijn de momenten: P_i^0, X_j^0 konstanten; de Q_i^0 en Y_j^0 zijn lineaire funkties van den tijd. Q_i^m, P_i^m, enz. zijn periodieke funkties van de Q^0 en Y^0.

Deze formules moeten nog gesubstitueerd worden in de uitdrukkingen voor de q's en p's om de verlangde oplossingen te krijgen. Deze kunnen evenzoo naar opklimmende machten van μ ontwikkeld worden, terwijl *de termen welke niet met μ vermenigvuldigd zijn dezelfde funkties zijn van P^0, Q^0, als de oplossingen van het „ongestoorde” probleem waren van P, Q.*

De invoering der quantenvoorwaarden geschiedt nu volgens SCHWARZSCHILD [3]), door de grootheden $P_1^0 \ldots P_f^0 \; X_1^0 \ldots X_k^0$ gelijk te stellen aan een geheel veelvoud van $h/2\pi$.

Tenslotte moet men μ oneindig klein laten worden, en tegelijk $X_1^0 \ldots X_k^0$ (dus ook de quantengetallen die hierbij behooren) op geschikte wijze oneindig groot nemen. Op welke manier dit laatste geschieden moet, zal men in het algemeen voor elk probleem afzonderlijk moeten nagaan.

De bovenstaande oplossingsmethode is niet zoo doorzichtig en eenvoudig als die welke toegepast kon worden in § 3. Ze is hier gekozen om op gemakkelijke wijze de quantenvoorwaarden te

---

[1]) Dergelijke oplossingen zijn in de theorie der quanta het eerst ingevoerd door K. SCHWARZSCHILD (Sitz. Ber. Berl. Akad. p. 548, 1916). Zie in verband hiermee: J. M. BURGERS, deze Verslagen XXV, p. 1055, 1917 en XXVI, p. 117, 1917.

[2]) Zie bv. H. POINCARÉ, Les Méthodes Nouvelles de la Mécanique Céleste, II.

[3]) K. SCHWARZSCHILD, Sitz. Ber. Berl. Akad. p. 548, 1916.

kunnen invoeren, en ze toont dat de „storingen" (de gedwongen bewegingen) gesuperponeerd worden op de „vrije" bewegingen van het systeem (welke voorgesteld worden door de termen onafhankelijk van μ in de oplossingen); deze laatste zijn op de gewone wijze gequantiseerd.

In vele gevallen zal men evenwel een meer direkten weg kunnen volgen om tot de oplossing te komen.

§ 5. *Verschillende opmerkingen.*

1. Bij de bovenstaande berekeningen is ondersteld dat *geen resonantie* optreedt tusschen het systeem (I) en het systeem (II), resp. het systeem van uitwendige krachten. Het is mogelijk dat indien dit laatste wel het geval is, men volgens andere methoden te werk moet gaan; in elk geval zijn dan de benaderingen waarvan boven gebruik is gemaakt niet meer geldig.

Op de dispersietheorie van DEBYE en SOMMERFELD heeft dit echter geen direkten invloed, daar deze slechts opgesteld is voor een gebied dat ver van de resonantie-frequenties afligt. [1]).

2. Zooals reeds in noot 2, blz. 702, is opgemerkt, brengt het in dit artikel besprokene geen opheldering omtrent de kwestie der *instabiele trillingen.*

Ook het probleem van een *absorbtie van energie* door het systeem (I) wordt niet verklaard.

3. Bij vroegere onderzoekingen is soms de vraag opgeworpen, of men misschien bij de studie der vrije en der gedwongen trillingen welke een mechanisch systeem om een bepaalde stationnaire beweging (om een z.g. „periodieke solutie" der bewegingsvergelijkingen [2])) kan uitvoeren, de quantenvoorwaarden moet invoeren als *kinematische relaties* tusschen de koördinaten en snelheden. [3])

Naar aanleiding hiervan kan het volgende worden opgemerkt:

Men kan volgens door POINCARÉ aangegeven methodes de bewegingen in de omgeving van een periodieke solutie onderzoeken, en hiervoor oplossingen vinden, welke uitgedrukt zijn met zooveel hoekvariabelen als het systeem graden van vrijheid bezit [4]). Voor deze bewegingen kan men quantenvoorwaarden invoeren door de kanonische momenten bij deze hoekvariabelen te bepalen, en deze

---

[1]) Zie A. SOMMERFELD, Elster u. Geitel-Festschrift, l.c.

[2]) Zie: H. POINCARÉ, Les Méthodes Nouvelles de la Mécanique Céleste, I, p 162; E. T. WHITTAKER, Anal. Dynamics, Cambridge 1917, p. 386.

[3]) Zie bv. de in noot 2, bl. 702, genoemde literatuur.

[4]) Vergelijk de citaten in noot 2.

gelijk te stellen aan een geheel veelvoud van $\frac{h}{2\pi}$ [1]). De ingevoerde quantengetallen hebben dan in eerste approximatie de volgende beteekenis: één ervan bepaalt de grootte van de baan van de periodieke solutie zelve; de overigen bepalen de amplituden der kleine trillingen die het systeem om deze solutie kan uitvoeren. Heeft men alleen de periodieke solutie, zonder dat hierop kleine trillingen gesuperponeerd zijn, dan zijn deze laatste quantengetallen alle *nul*.

Wil men nu *alle* quantenvoorwaarden als kinematische relaties invoeren, dan moeten dus ook deze laatste quantengetallen gelijk *nul blijven*: de amplitudes der kleine trillingen moeten dan eveneens alle nul blijven: m. a. w.: er is geen enkele trilling om de periodieke solutie mogelijk.

Bij de in noot 2, bl. 702, genoemde onderzoekingen was slechts één der quantenvoorwaarden als kinematische relatie ingevoerd, nl. die welke de grootte van de periodieke solutie zelve bepaalde. Het schijnt mij evenwel toe dat er geen reden aan te geven is waarom men alleen rekening zou houden met deze quantenvoorwaarde, en niet acht zou slaan op de andere.

---

[1]) Deze quantenvoorwaarden kunnen in den vorm gebracht worden:

$$\int_0^{2\pi} dQ_i \, . \, \Sigma p_k \frac{\partial q_k}{\partial Q_i} = 2\pi \, P_i = n_i h.$$

Cf. J. M. BURGERS, deze Verslagen, XXV, bl. 1060, 1917.

Physiologie. — De Heer VAN RIJNBERK biedt eene mededeeling aan van den Heer J. TEMMINCK GROLL: *„De Invloed van neutrale Zouten op de Werking van Urease".*

(Mede aangeboden door den Heer HAMBURGER).

Daar fermenten colloïden zijn, is het niet onmogelijk, dat de invloed die electrolyten op de enzymwerking uitoefenen, toegeschreven moet worden aan dispersiteitsveranderingen van het ferment.

Ware dit zoo, dan zou evenals HARDY dit bij de uitvlokking van colloïden vond, de aard van één der beide ionen een overheerschenden invloed hebben tegenover dien van het andere; het bleek n.l. dat bij kathodisch zich bewegende colloïden, die dus positief geladen zijn, het anion van een electrolyt den grootsten invloed heeft, terwijl bij anodisch zich bewegende de invloed van het kation overheerschend was.

Een ferment zal nu zijn of een positief colloïd of een negatief en gewoonlijk zal een ferment, dat in alcalisch milieu zijn optimumwerking heeft, negatief geladen zijn, terwijl de in zure omgeving werkende fermenten positief zullen zijn. Al naarmate nu het ferment positief of negatief is, kan men een grooten invloed van den aard der anionen of van dien der kationen verwachten. Bovendien doet zich bij colloïden het verschijnsel voor, dat zoowel de kationen als de anionen, naarmate ze in meer of minder mate een dispersiteitsverandering kunnen veroorzaken, in een bepaalde reeks geplaatst kunnen worden.

Deze reeks is wat betreft de kationen niet steeds geheel dezelfde bij verschillende colloïdverschijnselen, maar in groote trekken toch wel.

Enkele metalen wisselen wel eens van plaats of zooals FREUNDLICH eens opmerkte: „Die Reihe der Kationen ist wieder etwas verschränkt".

Gewoonlijk is die reeks der kationen $NH_4^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$.

De reeks der anionen is CNS', J', Br', NO_3', Cl', SO_4''.

Om na te gaan in hoeverre de invloed van zouten op een fermentwerking overeen komt met die op colloïdverschijnselen, is 't wenschelijk van een enzym gebruik te maken, dat een kristallijn substraat ontleedt tot kristallijne ontledingsproducten; neemt men toch een colloïdaal substraat, zoo zouden de zouten tevens het substraat kunnen veranderen en het daardoor meer of minder aantast-

baar kunnen maken voor het ferment. Het te bestudeeren verschijnsel zou daardoor vermoedelijk gecompliceerder worden.

Een ferment dat voor dergelijke proeven zeer geschikt is, is de urease, het ureumsplitsende ferment, dat o. a. in Sojaboonen voorkomt.

De proeven werden als volgt uitgevoerd:

In een reeks kolfjes, meestal 7, werden gebracht 3 cc. ureumoplossing ($1\frac{1}{2}$ percent), een bepaald aantal cc. van de zoutoplossing en water tot steeds hetzelfde volume (100 cc.). De kolfjes werden in een bak met platten bodem geplaatst in water van kamertemperatuur. Nadat de kolfjes zoolang gestaan hadden tot in elk de temperatuur dezelfde was geworden, werd aan elk toegevoegd 3 cc. van het ureasepreparaat volgens JANSEN. Tusschen het toevoegen van het ferment aan elk kolfje verliep één minuut. Na 50 tot 60 minuten werd weer met telkens één minuut tusschenpooze de gevormde ammonia getitreerd met methyloranje als indicator. De inwerking duurde dus in elk kolfje even lang. Bij een voorloopige proef bleek, dat bij kolfjes met dezelfde samenstelling inderdaad gelijke uitkomsten werden verkregen.

I. *Kationen.*

De gebruikte kationen waren $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$. Van alle metalen werden de chloriden gebruikt.

De volgende uitkomsten werden verkregen: (Zie Tabel volgende pag.).

Wanneer we bovenstaande getallen graphisch uitdrukken, zoodanig dat de zoutconcentratie op de abscis en de hoeveelheid gevormde ammonia op de ordinaat worden aangegeven, dan vallen bij twee metalen n.l. calcium en magnesium onregelmatigheden op.

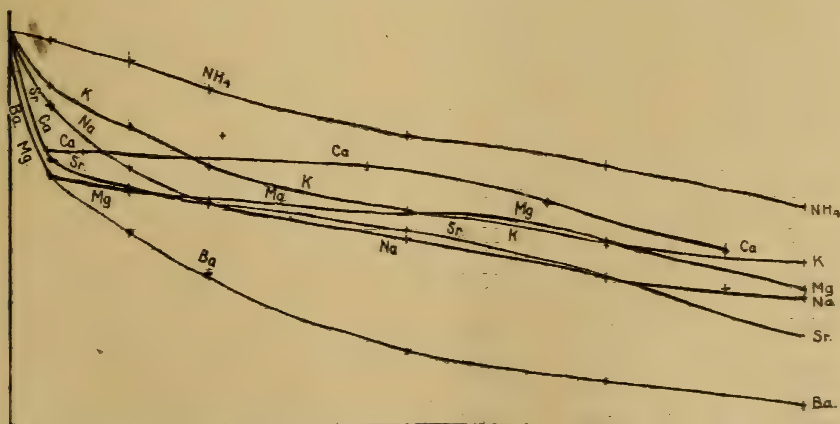


Fig. 1.

Concentratie zout (grammol. per liter)	Aantal c.c. $^1/_{10}$ HCl.	Omgerekend	Concentratie zout (grammol. per liter)	Aantal c.c. $^1/_{10}$ HCl.	Omgerekend
$K^{\cdot}$ 0	7.9	100	$Ba^{\cdot\cdot}$ 0	8.5	100
1/20	6.8	86.4	1/20	5.4	63.7
3/20	6.0	76.2	3/20	4.2	49.6
5/20	5.2	66.0	5/20	3.4	38.9
10/20	4.3	54.6	10/20	1.7	19.5
15/20	3.7^5	47.6	15/20	1.0	11.8
20/20	3.3	41.9	20/20	0.5	5.9
$Na^{\cdot}$ 0	7.6	100	$Sr^{\cdot\cdot}$ 0	8.1	100
1/20	6.2	81.6	1/20	5.5	67.7
3/20	5.0	65.8	3/20	4.9	60.3
5/20	4.4	57.9	5/20	4.6	56.6
10/20	3.6	47.4	10/20	4.1	50.4
15/20	2.9	38.2	15/20	3.1	38.1
20/20	2.5	32.9	20/20	1.9	23.4
$NH_4^{\cdot}$ 0	8.2	100	$Mg^{\cdot\cdot}$ 0	10.1	100
1/20	8.1	98.8	1/20	6.5	64
3/20	7.6	93.0	3/20	6.1	60
5/20	7.0	85.4	5/20	5.9	58
10/20	6.0	73.6	10/20	5.5	55
15/20	5.4	65.9	15/20	4.6	46
20/20	4.6	56.1	20/20	3.5	35
$Ca^{\cdot\cdot}$ 0	7.9	100			
0.9 twintigste	5.5	69.8			
1.8 „	5.5	69.8			
5.4 „	5.8	73.7			
9.0 „	5.2	66.0			
13.5 „	4.5	57.1			
18.0 „	3.5	44.5			

Deze lijnen toch dalen niet zooals de overige regelmatig maar vertoonen eerst, tot ongeveer $^1/_{20}$ grammolecule zout, een sterke daling om daarna plotseling veel minder te dalen zoodat ze een aantal der andere lijnen snijden.

Dit plotseling van richting veranderen der lijnen vond ik bij herhaalde proefnemingen steeds bij $^1/_{20}$ grammolecule.

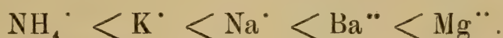
Wat betreft de overige zouten deze blijken de urease in deze volgorde sterker te remmen :



$$NH_4^{\cdot} < K^{\cdot} < Na^{\cdot} < Sr^{\cdot\cdot} < Ba^{\cdot\cdot}.$$

Tot een 20ste grammolecule per Liter komt de lijn voor $Ca^{\cdot\cdot}$ ongeveer met die van $Sr^{\cdot\cdot}$ overeen en die van $Mg^{\cdot\cdot}$ met die van $Ba^{\cdot\cdot}$.

Bij de proeven met kolloiden vindt men gewoonlijk niet de geheele reeks vermeld, 't meest volledig is de serie bij de proeven van Pauli over de verhooging van de stollingstemperatuur van eiwitoplossingen en wel



$$NH_4^{\cdot} < K^{\cdot} < Na^{\cdot} < Ba^{\cdot\cdot} < Mg^{\cdot\cdot}.$$

Behalve dat $Mg^{\cdot\cdot}$ hier na $Ba^{\cdot\cdot}$ komt terwijl deze twee metalen bij urease tot $^1/_{20}$ grammol. per Liter een even groote werking vertoonen is er tusschen beide reeksen volkomen overeenstemming.

De volgorde $NH_4^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ komt o.a. voor bij proeven over het coaguleeren van eiwit door een aardalkalizout.

De koagulatie wordt n.l. begunstigd door zouten van deze vier metalen in de aangegeven volgorde.

De reeks $K^{\cdot} < Na^{\cdot} < Sr^{\cdot\cdot} < Mg^{\cdot\cdot}$ vindt men bij het verlagen van 't smeltpunt van een gelatine-gel door neutrale zouten.

Uit de verschillende reeksen die in de literatuur bij kolloidverschijnselen voorkomen, zou men de volgende normale serie kunnen opstellen :

$NH_4^{\cdot} < K^{\cdot} < Na^{\cdot} < Sr^{\cdot\cdot} < Ba^{\cdot\cdot} < Mg^{\cdot\cdot}$, die dus overeen komt met die gevonden voor de beinvloeding van de ureasewerking. $Ca^{\cdot\cdot}$ komt bij de eene serie wel eens op een andere plaats voor dan bij de andere, soms tusschen $K^{\cdot}$ en $Na^{\cdot}$, dan weer eerst na $Ba^{\cdot\cdot}$.

Vermoedelijk hangt dit van de gebruikte concentratie af; ook bij urease doet zich dit voor, daar de calciumlijn een aantal andere lijnen snijdt boven de concentratie $^1/_{20}$ mol. per Liter.

II. *Anionen.*

Bij het nagaan van den invloed van anionen op de werking van urease werd gebruik gemaakt van kaliumzouten. Alleen die zuren werden gebruikt, waarvan de kaliumzouten neutraal reageeren, daar de ureasewerking, evenals andere fermentprocessen, zeer gevoelig is voor verandering van de H-ionenconcentratie, zoodat een remming

of versnelling zoowel door een verandering daarvan als door het anion veroorzaakt zou kunnen worden.

Wel is waar is de H-ionenconcentratie door middel van buffermengsels constant te houden, maar daar deze ook uit zouten, boraten, fosfaten, citraten bestaan zou men door het tevens toevoegen van andere anionen de resultaten ingewikkelder maken.

Er is gebruik gemaakt van de volgende kaliumzouten KCl, KJ, KBr, KNO_3, KCNS, K_2SO_4.

De proeven werden op geheel dezelfde wijze als die met verschillende kationen uitgevoerd. De verkregen uitkomsten waren de volgende:

Concentratie zout (grammolecuul per liter)	Aantal c.c. $^1/_{10}$ N · HCl.	Omgerekend	Concentratie zout (grammolecuul per liter)	Aantal c.c. $^1/_{10}$ N · HCl.	Omgerekend
Cl′ 0	7.9	100	So_4'' 0	9.1	100
$^1/_{20}$	6.8	86.4	0.7 twintigste	7.5	82.5
$^3/_{20}$	6.0	76.2	2.1 „	5.9	64.9
$^5/_{20}$	5.2	66.0	3.4 „	5.1	56.1
$^{10}/_{20}$	4.3	54.6	6.9 „	4.0	44.0
$^{15}/_{20}$	3.75	47.6	10.3 „	3.5	38.5
$^{20}/_{20}$	3.3	41.9	13.8 „	3.1	34.1
CNS′ 0	9.9	100	J′ 0	14.3	100
$^1/_{20}$	8.7	88.9	$^1/_{20}$	12.6	88.1
$^3/_{20}$	7.6	76.7	$^3/_{20}$	10.9	76.2
$^5/_{20}$	6.7	67.7	$^5/_{20}$	9.95	69.6
$^{10}/_{20}$	5.9	59 6	$^{10}/_{20}$	8.7	60.8
$^{15}/_{20}$	5.3	53.5	$^{15}/_{20}$	7.8	54.5
$^{20}/_{20}$	4.7	47.5	$^{20}/_{20}$	7.2	50.3
NO_3' 0	8.9	100	Br′ 0	9.1	100
$^1/_{20}$	7.8	87.4	$^1/_{20}$	7.9	86.9
$^3/_{20}$	6.5	72.8	$^3/_{20}$	6.7	73.7
$^5/_{20}$	5.9	66.1	$^5/_{20}$	5.9	64.9
$^{10}/_{20}$	4.8	53.8	$^{10}/_{20}$	4.9	53.9
$^{15}/_{20}$	4.2	47.0	$^{15}/_{20}$	4.3	47.3
$^{20}/_{20}$	3.8	42.6	$^{20}/_{20}$	3.8	41.8

Stellen we ook deze getallen graphisch voor op dezelfde wijze als bij de kationen, dan krijgen we een aantal dicht op elkaar gedrongen lijnen waaruit blijkt, dat bij eenzelfde kation de aard van het anion slechts geringen invloed heeft (fig. 2).



Fig. 2.

In zoover er nog van een volgorde sprake is, blijken CNS′ en J′ het minst, SO''_4 het meest de ureasewerking te remmen. De daartusschen gelegen Cl′, Br′, NO'_3 liggen zoo dicht op elkaar dat de verschillen niet buiten de waarnemingsfouten komen. Zooals reeds opgemerkt is, vindt men bij verschillende colloïd-chemische verschijnselen de reeks CNS′, J′, Br′, NO'_3, Cl′, SO''_4.

Het vermogen om colloïden neer te slaan, stijgt b.v. in deze volgorde.

Dus ook hier vormen CNS′ en SO''_4 de beide uitersten van de reeks, terwijl J′, Br′, NO'_3 en Cl′ er tusschen liggen. Maar daar de verschillen tusschen CNS′ en J′ en tusschen Br′, NO'_3, Cl′ grooter zijn dan bij de urease-remming, is het mogelijk ze in een bepaalde volgorde te plaatsen.

De betrekkelijk geringe invloed van de anionen tegenover die der kationen is ook de reden, dat in figuur 1 de concentraties aangegeven zijn in grammoleculen per Liter, terwijl in fig. 2 bij K_2SO_4 deze is aangegeven in halve grammoleculen per Liter dus als de normaliteit.

In 't 1ste geval toch heeft men bij b.v. NaCl en $BaCl_2$ wel 't nadeel, dat de werking van 1 $Na^{\cdot}$ + 1 Cl′ vergeleken wordt met die van 1 $Ba^{\cdot\cdot}$ + 2 Cl′, maar dit lijkt me, nadat uit de 2de serie proeven de geringe invloed van de anionen bleek, te verkiezen boven een vergelijking tusschen 1 $Na^{\cdot}$ + 1 Cl′ en $^1/_2$ $Ba^{\cdot\cdot}$ + 1 Cl′, wat men zou krijgen bij het vergelijken van normaal-oplossingen inplaats van molaar-oplossingen.

Bij fig. 2 daarentegen moet b.v. vergeleken worden KCl en K_2SO_4. Daar nu de invloed der kationen grooter is dan die der anionen, doet men hier beter te vergelijken

$$1\,K^{\cdot} + 1\,Cl' \quad en \quad 1\,K^{\cdot} + {}^1/_2\,SO_4''$$

dan

$$1\,K^{\cdot} + 1\,Cl' \quad en \quad 2\,K^{\cdot} + 1\,SO_4''.$$

Dat werkelijk bij een zelfde kation de werking van 1 SO_4'' overeenkomt met die van 2 Cl', dus die van $^1/_2\,SO_4'$ met die van 1 Cl', blijkt uit een vergelijking van $MgSO_4$ en $MgCl_2$, die bij gelijke magnesiumconcentratie ongeveer denzelfden invloed uitoefenen.

Mg sulfaat	Magnesium chloride	Concentratie
100	100	0 grammol. p. L.
64	64	$^1/_{20}$ „ „ „
60	60	$^3/_{20}$ „ „ „
55	58	$^5/_{20}$ „ „ „
47	55 ?	$^{10}/_{20}$ „ „ „
45	46	$^{15}/_{20}$ „ „ „
35	35	1 „ „ „

Uit de verkregen uitkomsten kan men dus afleiden, dat bij de werking van neutrale zouten op de ontleding van ureum door urease de kationen een overheerschenden invloed hebben en dat de volgorde waarin die kationen geplaatst kunnen worden, naarmate van hun remmend vermogen, ongeveer dezelfde is als die men vindt bij de uitvlokking en bij andere colloidverschijnselen.

De aard van het anion heeft betrekkelijk weinig invloed; inzooverre men bij anionen nog opklimmend remmend vermogen kan waarnemen, vertoont de reeks, waarin ze geplaatst kunnen worden, eveneens overeenkomst met de in de colloidchemie voorkomende anionenreeks.

Het is dus waarschijnlijk dat de invloed dien neutrale zouten op een fermentwerking uitoefenen daarin bestaat, dat de dispersiteit van het ferment op dezelfde wijze als bij andere colloiden door de ionen wordt gewijzigd.

Physiol. Lab. der Univ. van Amsterdam.

Sterrekunde. — De Heer DE SITTER biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. A. PANNEKOEK over: *„De oorsprong van de saros".*

(Mede aangeboden door den Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN).

I.

Het voorspellen van eklipsen, dat tot onontwikkelden zoo sterk spreekt als bewijs van de macht en de waarheid van de sterrekundige wetenschap, is niet een vrucht van de hoog ontwikkelde moderne theorieëen, maar behoort tot de oudste aanwinsten van menschelijke wetenschap. Grieksche schrijvers vermelden, dat de Babyloniers de verduisteringen reeds wisten te voorspellen met behulp van een periode van ruim 18 jaren, die zij saros noemden, en die daarop berust, dat 223 synodische maanperioden en 242 drakonitische omloopen zoo goed als gelijk zijn (beide $6585^{1}/_{3}$ dag), dus dat na dit tijdsinterval volle en nieuwe maan weer in denzelfden stand t. o. v. de knoopen komen. Toen naderhand deze beteekenis van de saros als gemeenschappelijk veelvoud van twee perioden van de maan eenmaal erkend was, was de saros zelf niet meer noodig en konden de eklipsen direkt uit de kennis van de loopbanen van zon en maan berekend worden. Maar tot deze wetenschappelijke hoogte klom de sterrekunde in het Seleucidische Babylon en in Griekenland eerst in de laatste eeuwen v. C. De oorsprong en het gebruik van de saros valt in vroegeren tijd; en de eerste vraag is in welken tijd?

Naar de opvattingen van de school van HUGO WINCKLER, volgens welke reeds 2000—3000 v. C. de Babylonische sterrekunde haar hoogste volmaaktheid bereikt had, lag deze oorsprong in een zoo verren voortijd, dat er geen sprake van kan zijn, den weg der ontdekking te volgen. Maar deze opvattingen zijn door KUGLERS onderzoekingen gebleken grootendeels fantasiëen zonder grond te zijn Naderhand heeft de laatste verdediger van een hoogen ouderdom der Babylonische sterrekunde, ERNST WEIDNER, nog getracht te bewijzen, dat de saros tenminste omstreeks 1000 v. C. bekend moest geweest zijn; maar

daarin is hij niet geslaagd. [1]) Wat KUGLER als argument voor de tegenovergestelde opvatting aanvoert, is zonder twijfel juist:

„Die ältesten einigermaassen brauchbaren babylonischen Beobachtungen von Mondfinsternissen stammen nach Ptolemaeus aus den Jahren 721 und 720 v. C. Die sich darin kundgebende Genauigkeit übertrifft in keiner Weise diejenige, welche uns in einzelnen assyrischen Texten der Spätzeit begegnet. Von einer Kenntnis des Saros findet sich in jenen Texten nicht die geringste Andeutung; alles spricht vielmehr dagegen, dass die Astrologen der damaligen Zeit den Saros gekannt haben und imstande waren, eine Mondfinsternis auf längere Zeit hinaus mit Sicherheit anzusagen"; [2]) en hij besluit er uit: „Vor dem 8. Jahrhundert wurden die Finsternisse des Mondes (und der Sonne) noch nicht mit jener Sorgfalt beobachtet, die für die Feststellung ihrer Periode notwendig ist, letztere war noch im 7. Jahrhundert unbekannt". In hoeverre het eerste gedeelte van dezen zin juist is, zal nog nader blijken.

KUGLER wijst er bovendien, zeer terecht, op, dat het ontdekken van de saros niet zoo gemakkelijk is als men dikwijls denkt. [3]) In de eerste plaats, omdat deze periode niet een vol aantal dagen omvat, maar 8 uren meer. Heeft men een volledige lijst van de op een bepaalde plaats, bv. in Babylon zichtbare maaneklipsen [4]), en zoekt men nu diegene op, die één sarosperiode later komen, dan vallen deze alle 8 uren later, dus grootendeels in den dag: de meeste zijn onzichtbaar in Babylon. Daarentegen treden nu een groot aantal eklipsen op, waarvan de voorgangers 18 jaren vroeger niet zichtbaar waren, omdat ze vóór het aanbreken van den nacht plaatsvonden. De ervaring wijst dus in het geheel niet in de richting van de sarosperiode. Om eklipsen op ongeveer denzelfden tijd van den dag te krijgen, moet men de periode drie maal nemen; na 54 jaren komen de zichtbare eklipsen terug in grootendeels dezelfde volgorde. Wanneer wij de zichtbare eklipsen rangschikken in reeksen van 54 of van 18 jaar, dan is het ook niet moeilijk, het bestaan van de sarosperiode te bevestigen. Maar geheel iets anders is het, deze periode te vinden of te ontdekken. Wanneer men iemand, die niets van deze periode weet, opdraagt, om uit een volledige lijst

---

[1]) E WEIDNER, Alter und Bedeutung der babylonischen Astronomie und Astrallehre (1914) S. 16. Zie ook F. X. KUGLER, Sternkunde und Sterndienst in Babel. Ergänzungen S. 241.

[2]) F. X. KUGLER. Hetzelfde werk. Ergänzungen. S. 132.

[3]) Hetzelfde werk Band II. S. 65—67.

[4]) Van zoneklipsen spreken wij hier niet, omdat door den invloed van de parallaxe hier de regelmaat nog veel moeilijker te vinden is.

van maaneklipsen, b.v. uit OPPOLZERS Canon, een periode te ontdekken, waarna ze op dezelfde wijze terugkeeren, dan zal hem dat zeker zeer moeilijk vallen. En hoeveel moeilijker nog in Babylon de ontdekking moet geweest zijn, blijkt als wij op de voorwaarden letten, die vervuld moesten zijn.

In de eerste plaats was noodig, dat men over een volledige lijst van alle zichtbare eklipsen beschikte. Nu is het twijfelachtig, of in den Assyrischen tijd (8ste en 7de eeuw v. C.) van de waargenomen eklipsen een voortloopende lijst op te maken was, daar tenminste in alle ons overgeleverde rapporten van de astrologen opgave van het jaar ontbreekt. Verondersteld echter, dat daartoe de gegevens te vinden waren — in volgende eeuwen heeft men ze wel gehad —, dan moest eerst iemand op de gedachte komen, zulk een doorloopende lijst samen te stellen, en vervolgens op het denkbeeld, daarin een periode te willen opsporen; dan eerst zou hij nog voor een soortgelijke, zij het ook nog moeilijker taak staan, als boven aangegeven is. „Etwas anderes aber ist es, selbständig auch nur auf den Gedanken zu kommen, dass die Finsternisse sich periodisch wiederholen könnten und wieder etwas anderes, das vermutete Gesetz aus einer Reihe von Beobachtungen abzuleiten. Die mangelhafte Würdigung dieser Dinge kommt bei uns daher, dass wir heute so sehr an die Aufdeckung von neuen Naturgesetzen gewöhnt sind, dass wir uns nur schwer in die Lage derer versetzen können, welche auf dem Gebiete naturwissenschaftlicher Erkenntnis die erste Pionierarbeit zu leisten hatten" (KUGLER. S. 67). Inderdaad, men kan zeggen, dat daartoe een bovenmenschelijke genialiteit noodig was, in staat om in een wereld, die het begrip wetenschap nog niet kende, als het ware uit niets de wetenschappelijke doelstelling en de wetenschappelijke methode uit te denken en toe te passen.

Op deze wijze beschouwd is het niet verwonderlijk, dat in den Assyrischen tijd van een sarosperiode nog niets bekend was. Ja, het omgekeerde moet dan ten hoogste verwondering wekken, nl. dat deze saros ooit ontdekt kon worden. Maar dat geldt alleen, als zij gevonden had moeten worden op de hier aangegeven wijze. Dit kan echter niet de weg geweest zijn, waarop de wetenschap ontstaan is. Eerst zijn praktisch regels en regelmatigheden gevonden, die zich uit de ervaring vanzelf aan den geest opdrongen, gevonden zonder opzet of bewustzijn van wetenschappelijk doel; veel later heeft zich daaruit het theoretisch begrip van regelmaat en periodiciteit in de natuur gevormd en het opzet om ze te vinden. Wil men dus in den oorsprong der wetenschap geen wonderscheppingen aannemen, dan is zulk een ontdekking als het vinden van de saros alleen als een groeiproces te begrijpen,

als het eindresultaat van meerdere stappen, waarvan elk eenvoudig en vanzelf uit de vorige voortvloeide en waaraan meerdere opeenvolgende generaties meegewerkt hebben.

Wanneer er sprake is van het voorspellen van eklipsen, wordt altijd dadelijk aan de saros gedacht, alsof deze het eenige hulpmiddel voor zulke voorspellingen is. Maar er zijn nog andere, eenvoudiger en minder volkomen regels, die gemakkelijker te ontdekken waren, en die dus zeker reeds opgemerkt en gebruikt zijn vóór men van een saros wist. Zij zijn als de voorloopers te beschouwen, waaruit de saros zich mettertijd ontwikkelde. Deze ontwikkeling moet dan vallen in de eeuwen, waarin uit de astrologische praktijk van het Assyrische tijdvak de sterrekunde geleidelijk opgroeit tot de wetenschappelijke hoogte, die zij onder de Seleuciden en Arsaciden bereikt — dus in het Babylonisch-Perzische tijdvak (6de—4de eeuw v.C.).

Op welke wijze deze ontwikkeling plaats vond, wordt geillustreerd door een merkwaardigen spijkerschrifttekst uit het British Museum, Sp. II 71, waarvan Strassmaier in 1894 een transskriptie heeft gegeven.[1]) Daar is aangetoond, dat deze tekst een naar sarosperioden gerangschikte lijst van maaneklipsen bevat. Strasmaier meende er tegelijk uit te kunnen afleiden, dat de Babyloniers de saros als grondslag voor hun kalender gebruikten, maar dit is naderhand gebleken onjuist te zijn. De belangrijkheid van dezen tekst ligt vooral daarin, dat hij duidelijk de genesis van de saros uit vroegere fasen doet zien. Om haar bouw te begrijpen, is het noodig eerst deze ontwikkeling zelf na te gaan.

II.

De sterke opbloei van de astrologie, die de blikken der menschen op alle hemellichten richtte, in het Assyrische tijdvak, bewerkte, dat toen steeds meer een uitgebreide detailkennis van alle hemelsche verschijnselen ontstond. In het bijzonder betrof dit ook de maan en de eklipsen. Als eerste regelmaat bij de eklipsen moest daarbij de regel opvallen, dat na een maaneklips eerst 6 maanden later weer een maaneklips kan optreden. Wel is waar bleef zulk een eklips ook dikwijls uit, maar de reden daarvoor was in de waarnemingen van de maan te vinden: *een maaneklips treedt alleen op als zon en maan juist tegenover elkaar staan.* De verschijnselen op de dagen, die om volle maan heen liggen, (altijd het midden, den 13^{den},

---

[1]) Epping und Strassmaier, Ein babylonischer Saros-Canon. Zeitschrift für Assyriologie Bd. VIII S. 176 De tekst zelf is Z. f. A. Bd. X. S. 66 afgedrukt

14[den] of 15[den] van de maand, die steeds met het eerste verschijnen van de maansikkel begon) werden, wegens hun astrologische beteekenis, steeds zorgvuldig waargenomen; uit de doorgangstijden van zon en maan door den grooten cirkel van den horizon, (den natuurlijken meetcirkel voor de Babyloniers), dus uit opkomst en ondergang op die dagen, was het tijdstip van oppositie met zekerheid te vinden. Ging de volle maan 's avonds vóór zonsondergang op of 's ochtends vóór zonsopkomst onder, dan moest de oppositie nog komen; was het er na, dan was de oppositie voorbij. Zoodra eenmaal deze reden voor het uitvallen van een eklips, nl. dat de oppositie over dag plaats vond, opgemerkt was, kon men den positieven regel opstellen: *als een maaneklips plaats vindt, treedt* 6 *maanden later weer een maaneklips op*; of deze zichtbaar zal zijn, hangt er van af, of de oppositie 's nachts of over dag plaats vindt.

Deze regelmaat werd reeds in den Assyrischen tijd opgemerkt. In de astrologische rapporten wordt nu en dan melding gemaakt van voorspellingen, die al of niet uitkwamen. Zoo heet het in een der rapporten: „De eklips gaat voorbij, zij vindt niet plaats. Als de koning vraagt, welke voorteekenen hebt gij gezien: de goden (nl. zon en maan) werden niet met elkaar gezien; . . . bij het begin van den nacht ging de maan op, daarom gaat de eklips voorbij, over dag werd de maan met de zon gezien." [1]) Hier wordt dus als reden, waarom een blijkbaar voorspelde eklips niet plaats vond, aangegeven, dat 's avonds de maan na zonsondergang opkwam, dus de oppositie al voorbij was en over dag gevallen was.

De bovenstaande regel gold echter niet altijd. Na 6 maanmaanden (177,18 dagen) is de lengte van de zon, dus ook van de volle maan gemiddeld 174°,645 toegenomen; in denzelfden tijd is de knoopenlijn 9°,383 teruggeloopen. Is dus de afstand van een volle maan tot de naaste knoop $L - \Omega = P$, dan is de afstand van de volle maan, die 6 maanden later valt, tot de andere knoop $P - 5°{,}355 + 9°.383 =$ $= P + 4°{,}028$. De plaats van de volle maan t.o.v. de knoop verschuift 4° per halfjaar. Hieruit blijkt, dat een aantal malen telkens na 6 maanmaanden de maaneklipsen regelmatig terugkomen; maar eindelijk houdt deze reeks op, wanneer de afstand tusschen volle maan en knoop te groot is geworden. Een gedeeltelijke eklips is nog mogelijk als de afstand $L - \Omega$ niet meer dan 10°—12½° bedraagt. Is b.v. bij een bepaalde volle maan de waarde $P = L - \Omega = -15°$, dan is deze grootheid voor de volle manen, die telkens 6 maanmaanden later komen:

[1]) Thompson, The reports of the magiciens and astrologers, Nr. 274A; Kugler Sternkunde etc. II, S. 64.

—15°	—10°.97	—6°.94	—2°.92	+1°.11	+5°.14	+9°.17	+13°.20
geen ekl.	?	part.	tot.	tot.	tot. ?	part.	geen

Er volgen dus 5 of 6 maaneklipsen regelmatig op elkaar; de reeks begint met 1 of 2 partieele eklipsen, dan volgen eenige totale, daarop weer 1 of 2 partieele, en dan is de reeks uit.

In zulk een gunstig klimaat als in Babylonië, waar met uitzondering van enkele wintermaanden, nacht op nacht alle verschijnselen aan den hemel geregeld konden worden waargenomen, moesten de priester-astrologen deze regelmaat gaandeweg opmerken. Namen zij een partieele eklips waar, die 6 en 12 maanden tevoren geen voorganger had gehad, dan wisten zij, dat een nieuwe reeks begonnen was, en konden zij een aantal komende eklipsen met zekerheid vooruit voorspellen.

Schiaparelli heeft reeds op deze eenvoudige methode van voorspelling met behulp van de reeksen van 5 of 6 opeenvolgende eklipsen gewezen [1]) en hij neemt aan, dat, waar in den Assyrischen tijd sprake is van voorspellingen, deze regel is gebruikt. Een bewijs is daarvoor niet te geven, daar in geen enkele tekst sprake is van de manier, waarop de uitkomsten verkregen zijn. En een voorspelling is ook reeds, zooals boven bleek, bij nog primitiever kennis mogelijk. Dat deze reeksen van 5 of 6 echter in de daaropvolgende eeuwen bekend geweest zijn, is wel zeker, omdat hun bekend zijn een station is op den weg, die naar de ontdekking van de saros voert.

Om dezen weg te volgen, moet men eerst nagaan, welke verschijnselen en welke regelmaat oplettende waarnemers verder aan de maaneklipsen moesten opmerken. Verwijdert een bepaalde reeks volle manen (onder een reeks verstaan wij hier altijd een aantal met 6 maanmaanden tusschentijd op elkaar volgende volle manen) zich steeds meer van de knoopenlijn, dan komt de reeks der daaraan voorafgaande volle manen er steeds dichter bij. De lengte van de vorige volle maan is 29°.11 kleiner, de knoop lag een maand vroeger op 1°.564 grootere lengte, dus voor deze vorige volle maan is $L — \Omega = P — 29°.11 — 1.564 = P — 30°.67$. Wij schrijven nu de P voor beide reeksen naast elkaar, beginnende met de 4[de] van bovenstaande rij, en daarnaast nog eenige van de daaraan voorafgaande volle manen.

Wij zien hier, dat wanneer de eerste reeks uitgestorven is, spoedig daarop een nieuwe reeks van verduisteringen begint, die één maand vroeger valt dan de voortzetting van de oude reeks. In plaats van met 6 maanden steeds door te tellen, moet men eenmaal slechts 5

---

1) G. Schiaparelli, I primordi dell' astronomia presso i babilonesi. (Scientia IV) pag. 36.

maanden overspringen, en komt dan op het begin van een nieuwe reeks.

Wanneer dus nu een doorloopende lijst van eklipsen werd opge-

P voorvorige VM	P vorige VM	P		
		+ 1.11	tot.	1ste reeks
		+ 5.14	tot?	
	— 21.50	+ 9.17	part.	
	— 17.47	+ 13.20	—	
	— 13.44	+ 17.23	—	
	— 9.41	+ 21.26	part.	
	— 5.39		tot?	2de reeks
— 32.03	— 1.36		tot.	
— 28.00	+ 2.67		tot.	
— 23.97	+ 6.70		part.	
— 19.95	+ 10.72		part?	
— 15.92	+ 14.75		—	
— 11.89			part?	3de reeks

steld, viel deze dadelijk uiteen in reeksen van 5 of 6 met 6 maanden tusschentijd op elkaar volgende eklipsen; elke volgende reeks was de voortzetting van de vorige, wanneer na het einde der reeks 5 maanden in plaats van 6 werden overgesprongen. Tusschen twee opvolgende reeksen ontbraken er steeds eenige, zoodat er 11, 17 of 23 maanden zonder eklips voorbijgingen (de volle manen in onze lijst, waarbij L tusschen 12° en 15° ligt). Voegde men deze volle manen vóór en na elke reeks er bij, zoo, dat zij met intervallen van 5 maanden aan elkaar sloten, dan kreeg men *een doorloopende lijst van „eklipsmanen", door de 5maandsintervallen in reeksen gesplitst*, en waarbij als regel gold: in het midden van elke reeks liggen de totale eklipsen, daarnaast ter weerszijden de partieele, daarnaast, waar de reeksen aan elkaar sluiten, vallen ze uit. Stellen wij voor zulk een lijst de waarden van L op, beginnende met de willekeurige waarde — 15°, zoo, dat wij met 5 maanden overspringen, zoodra de L bij de volgende reeks een kleinere waarde krijgt, dan bij de vorige, dan krijgen wij de tabel, die op de volgende bladzijde staat.

Hier blijkt, dat de opeenvolgende reeksen soms 8, soms 7 manen bevatten. Er komen soms 7, soms 6 intervallen van 6 maanden achtereenvolgens voor, gescheiden door intervallen van 5 maanden.

1ste reeks	2de reeks	3de reeks	4de reeks	5de reeks	6de reeks
— 15°.00	— 13.44	— 11.89	— 14.35	— 12.80	— 15.28
— 10.97	— 9.41	— 7.86	— 10.32	— 8.77	— 11.25
— 6.94	— 5.39	— 3.82	— 6.29	— 4.75	— 7.22
— 2.92	— 1.36	+ 0.21	— 2.27	— 0.72	— 3.20
+ 1.11	+ 2.67	+ 4.24	+ 1.76	+ 3.31	+ 0.83
+ 5.14	+ 6.70	+ 8.26	+ 5.79	+ 7.33	+ 4.86
+ 9.17	+ 10.72	+ 12.29	+ 9.81	+ 11.36	+ 8.89
+ 13.20	+ 14.75	5 m.	+ 13.84	5 m.	+ 12.92
5 m.	5 m.		5 m.		5 m. enz.

De afwisseling van deze aantallen is echter niet geheel onregelmatig; want de 6de reeks begint met een waarde van L, die zeer weinig verschilt van de 1ste reeks. *Op zeer weinig na komen dus alle waarden van L na 5 reeksen terug,* dus zal ook dezelfde afwisseling van lange en korte reeksen telkens na 5 reeksen terugkeeren:

8 8 7 8 7 | 8 8 7 8 7 | 8 8 7 8 7.

In de opeenvolging der reeksen van eklipsmanen treedt dus een periodiciteit op, met een periode van 5 reeksen. In zulk een periode komen $7 + 7 + 6 + 7 + 6 = 33$ intervallen van 6 maanden voor, en 5 intervallen van 5 maanden; zij omvat dus $33 \times 6 + 5 = 223$ maanmaanden. *Deze periode is de saros.*

III.

Nu is het niet waarschijnlijk, dat deze periodiciteit in de reeksen der eklipsmanen op zich zelf gemakkelijk ontdekt kan worden. Want de Babylonische waarnemers beschikten natuurlijk niet over zulk een lijst van waarden van L; wat in onze lijst in kwantiteit is uitgedrukt, namen zij alleen als kwaliteit waar: totale eklips, partieele eklips, geen eklips. Doordat bij den overgang van de eene reeks naar de andere de eklipsen ontbreken, is de plaats van overgang niet duidelijk aan te geven en kon het interval van 5 maanden evengoed vroeger of later aangenomen worden. Daardoor werd dan de regelmatige terugkeer van lange en korte reeksen verstoord en trad de periode niet meer duidelijk te voorschijn.

De sarosperiode heeft echter nog een andere eigenschap. Niet alleen komen volle maan en knoop daarin weer in denzelfden stand

t. o. v. elkaar, maar *ook de anomalie van de maan keert tot nagenoeg dezelfde waarde terug.* In een sarosperiode draait de groote as van de maanbaan iets meer dan twee maal rond en komt dus nagenoeg in denzelfden stand t. o. v. knoopenlijn en volle maan, die beide 10° grootere lengte gekregen hebben. De anomalie van de volle maan gedurende een eklips bepaalt grootendeels de wisselende omstandigheden: snelheid van de maan, middellijn van de aardschaduw en middellijn van de maanschijf. Terugkeer tot dezelfde anomalie, wanneer ook de stand t. o. v. de knoop dezelfde is, beteekent terugkeer van hetzelfde uiterlijke aspekt van de eklips.

Wij kunnen voor onze boven opgestelde reeks van eklipsen de anomalie en daaruit de uiterlijke omstandigheden berekenen, uitgaande van een hypothetische beginwaarde 0° voor de eerste volle maan. Per 6 maanmaanden loopt het perigeum 19°,739 vooruit, dus komt de volgende volle maan 174,645—19,739 = 180°—25°,09 bij het perigeum voor. Per 5 maanden zijn deze waarden 145,54—16°,449 = 180°—50°,91. De afstand van volle maan tot het perigeum $L - \pi = v$ neemt dus bij elken sprong van zes maanden 180° + 25°,09, bij elken sprong van 5 maanden 180° + 50°,91 af. Noemt men de schijnbare stralen van maan en zon r en r', de maanparallaxe p (de zonsparallaxe is hier te verwaarloozen), de helling van de maanbaan i, dan is de straal van de aardschaduw $R = \frac{41}{40}(p - r')$ en de breedte van de maan $i \sin (P - 0°,4 \sin v)$. De afstand van den het diepst in de schaduw gedompelden maanrand tot den rand van de schaduw, waar die het dichtst bij de maan is, in 12de deelen van de maanmiddellijn uitgedrukt, (dit wordt steeds de grootte van de verduistering in duimen genoemd) is de grootheid, die het uiterlijk aspekt en den duur van de eklips bepaalt. Zij bedraagt

$$m = \frac{R + r - i \sin (P - 0°,4 \sin v)}{{}^1/_6\, r} = 6 \times \frac{1,025(p - r') + r - i \sin (P - 0°,4 \sin v)}{r}$$

Daar $\frac{p}{r} = 3,67$ en $\frac{i}{r} = 20$, terwijl in de syzygiën

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0}\,(1 - 0,065 \cos v) \quad \text{en} \quad \frac{r'}{r_0} = 1,05$$

is, wordt dit, daar voor 0°,4 $\cos P$ altijd 0,4 is te nemen

$$6 \times (4.76 - 1.05 + 0,065 \cos v - 20 \{\sin P\,(1 - 0,065 \cos v) + \tfrac{0,4}{57} \sin v)\} =$$
$$6 \times (3.71 + 0.065 \cos v - 20 \sin P\,(1 - 0,065 \cos v) + 0,14 \sin v).$$

Is deze grootheid negatief, dan is er geen eklips; is zij kleiner dan 12, dan is de eklips partieel; is zij grooter dan 12, dan is de eklips totaal, en de totaliteit duurt des te langer, naarmate het getal grooter is. Natuurlijk worden bij deze berekeningen alleen

gemiddelde omstandigheden in aanmerking genomen; door de storingen van de maan en de excentriciteit van de aardbaan zal het werkelijk verloop steeds eenigszins van dit gemiddelde afwijken.

De uitkomsten van de berekening bevinden zich in Tabel I; onder „Aspekt" is aangegeven, wat een waarnemer aan de verschillende eklipsen kan opmerken.

TABEL I.

P	v	m	Aspekt	P	v	m	Aspekt
— 15°.00	0°	— 6.4	—	— 14°.35	345°	—13.3	—
— 10.97	155	— 2.5	—	— 10.32	40	1.6	part. ond. 2^d
— 6.94	310	9.2	part. ond. 9^d	— 6.29	195	8.2	part. bov. 8^d
— 2.92	105	15.1	tot. bov.	— 2.27	350	18.3	tot.
+ 1.11	260	19.0	tot.	+ 1.76	145	18.6	tot.
+ 5.14	54	12.9	tot. ond. kort.	+ 5.79	300	10.0	part. bov. 10^d
+ 9.17	209	1.3	part. bov. 1^d	+ 9.81	95	2.5	part. ond. 2^d
+ 13.20	4	— 2.9	—	+ 13.84	250	— 7.9	—
			5 maand.				5 maand.
— 13.44	133	— 7.7	—	— 12.80	19	— 2.6	—
— 9.41	288	4.0	part. bov. 4^d	— 8.77	174	2.3	part. ond. 2^d
— 5.39	83	10.3	part. ond. 10^d	— 4.75	329	13.6	tot. bov. kort.
— 1.36	238	19.9	tot.	— 0.72	124	19.7	tot.
+ 2.67	33	17.8	tot.	+ 3.31	279	14.6	tot. ond.
+ 6.70	188	6.9	part. ond. 7^d	+ 7.33	74	8.2	part. bov. 8^d
+ 10.72	343	1.4	part. bov. 1^d	+ 11.36	229	— 3.3	—
+ 14.75	138	— 9.4	—				5 maand.
			5 maand.	— 15.28	358	— 6.9	—
— 11.89	267	— 1.7	—	— 11.25	153	— 3.2	—
— 7.86	61	5.8	part. bov. 6^d	— 7.22	308	8.7	part. ond. 9^d
— 3.82	216	14.0	tot. ond. kort.	— 3.20	103	14.5	tot. bov.
+ 0.21	11	22.3	tot.	+ 0.83	258	19.6	tot.
+ 4.24	166	12.7	tot. bov. kort.	+ 4.86	52	13.5	tot. ond. kort.
+ 8.26	321	5.7	part. ond. 6^d	+ 8.89	207	1.9	part. bov. 2^d
+ 12.29	116	— 3.4	—	+ 12.92	2	— 2.4	—
			5 maand.				

Bij partieele eklipsen is aangegeven „boven" of „onder", al naar het N. of het Z. deel van de maan onbedekt blijft; hetzelfde is bij de totale eklipsen ook aangegeven, wanneer de maan duidelijk door het bovenste of benedenste deel van de schaduw heengaat ($m < 17$), dus bij begin en einde het N. of Z. deel het langst licht blijft; duikt de maan slechts korten tijd in de schaduw, (m tusschen 12 en 14) dan is dit door „kort" aangegeven. Het blijkt nu, dat ieder der opeenvolgende reeksen in het aspekt der opeenvolgende eklipsen een verschillend eigen karakter heeft. Maar in de 6de reeks is het karakter geheel gelijk aan de 1ste reeks, omdat P en v nagenoeg dezelfde zijn; evenzoo zullen de 7de, 8ste, 9de reeks in karakter met de 2de, 3de en 4de overeenstemmen. Deze overeenstemming wordt nog daardoor versterkt, dat de meer of minder schuine richting van de beweging van de maan t. o. v. de richting N—Z ook na een sarosperiode terugkomt, omdat deze richting van het jaargetijde afhangt en de saros slechts 11 dagen van een jaar verschilt [1].

Doordat dus steeds *na 5 reeksen hetzelfde aspekt in iedere eklips en hetzelfde karakter in de eklipsenreeks terugkeerde*, wordt het eerst begrijpelijk, dat deze periodiciteit ten slotte ontdekt werd. Het uitvallen van een aantal eklipsen, die door dagtijd of bewolking onzichtbaar waren, maakte het toch nog moeilijk; en alleen in het gunstige klimaat van Babylon was deze ontdekking mogelijk. Was echter eerst de regelmaat der reeksen gevonden, dan moest in den loop der eeuwen, wanneer de opeenvolgende eklipsen in lijsten verzameld werden, hun periodiek terugkeeren na 5 reeksen ten slotte opgemerkt worden.

IV.

Dat inderdaad op deze wijze de saros ontstaan is, is uit den opbouw van den bovengenoemden tekst te zien. Op het goed leesbare gedeelte (links en rechts zijn kolommen afgebroken) ziet men in 6 kolommen telkens naast elkaar staan een getal (dat naar beneden per 2 regels met 1 opklimt en blijkbaar het jaar voorstelt) en de naam van een maand (in onze tabel blz. 728 door Romeinsche cijfers I—XII aangeduid). De maanden volgen met intervallen van 6 op elkaar; behalve

[1]) Daar de v per saros ruim 2^0 verschuift, zal de beginwaarde b.v. na een 10-tal van deze perioden aanmerkelijk anders zijn en zullen de karakters der reeksen anders worden dan in ons voorbeeld. Vandaar dat, zooals SCHIAPARELLI uit OPPOLZERS Canon reeds bemerkte, soms eenige eeuwen achtereen sommige reeksen maar uit 4 eklipsen bestaan, terwijl daarna eenige eeuwen lang elke reeks uit 5 of 6 eklipsen bestaat.

TABEL II. Saros-Canon Sp. II. 71.

X	X	dir XI	XI	XI	dir XII
32 IV	4 IV	1 Ar. IV	5 V	11 V	29 V
dir X	X	X	[1] XI	XI	XI
33 II 5 m.	5 III 5 m.	2 III 5 m.	6 III 5 m.	12 IV 5 m.	30 IV 5 m.
VIII	dir IX	IX	IX	[1] X	X
34 II	6 II	1 Da. III	1 An. III	13 III	31 IV
dir VIII	VII	dir IX	IX	IX	dir X
35 I	7 II	2 II	2 III	14 III	32 III
VII	VIII	VIII	dir IX	IX	IX
36 I	8 II	3 II	3 II	15 III	33 III
VII	VIdirVII	VIII	VIII	dir IX	IX
XII 5 m.	XII 5 m.	4 I 5 m.	4 I 5 m.	16 I 5 m.	34 II 5 m.
37 VI	9 VI	VIa	VII	VII	dir VIII
dir XII	XII	XII	5 I	17 I	35 I
38 V	10 VI	5 VI	VIa	VII	
XI	dir XII	XII	XII	18 I	
39 V	11 V	1 A VI	6 VI	VIa	
XI	XI	dir XII	XII	XII	
40 IV 5 m.	12 IV 5 m.	2 IV 5 m.	1 Si. V 5 m.	19 V 5 m.	
dir X	X	X	dir XI	XI	
41 III	13 IV	3 IV	2 IV	20 V	
IX	dir X	X	X	dir XI	
42 III	14 III	4 IV	3 IV	21 IV	
IX	IX	dir X	X	X	
43 III	15 III	5 III	4 IV	22 IV	
dir IX	IX	IX	dir X	X	
44 I 5 m.	16 II 5 m.	6 II 5 m.	5 II 5 m.	23 III 5 m.	
VII	dir VIII	VIII	VIII	dir IX	
45 I	17 I	7 II	6 II	24 II	
VII	VII	dir VIII	VIII	VIII	
XIIa	18 I	1 Ph. I	7 II	25 II	
46 VI	VII	VII	dir VIII	VIII	
XII	XIIa	2 I	8 I	26 II	
1 U. VI	19 VI	dir VII	VII	VIII	
XI 5 m.	XI 5 m.	XII 5 m.	XII 5 m.	XIIa 5 m.	
2 V	20 V	3 V	9 VI	27 VI	
dir XI	XI	XI	dir XII	XII	
3 IV	21 V	4 V	10 V	28 VI	

[1]) Hier had ook »dir« moeten staan.

bij de horizontale lijnen, waar ze met een interval van 5 op elkaar volgen; achter den naam onder de horizontale lijn staat ook steeds bijgevoegd „5 maanden". Soms schijnt ook elders het interval maar 5 te zijn, maar dan is er een tweede 12de maand ingeschakeld en onder het jaarnummer staat dan „dir" (soms VI dir, als een 2de Ululu is ingevoegd). De jaarnummers beginnen telkens weer met 1, onder bijvoeging van de eerste lettergreep van een koningsnaam; uit deze namen blijkt, dat het begin van de tabel het jaar 31 van Artaxerxes II is (—373), waarop die van Ochus (Umasu), Arses, Darius, Alexander, Philippus, Antigonus en Seleukus volgen: de laatste jaren tellen steeds voort als Seleucidische aera. Epping en Strassmaier hebben door vergelijking met de Canon van Oppolzer vastgesteld, dat de totale eklipsen steeds vallen in het midden der door horizontale lijnen gescheiden afdeelingen.

Wij hebben hier dus juist zulk een lijst van eklipsmanen als boven ondersteld werd: elke kolom bevat 5 reeksen, deels van 8, deels van 7 maandnamen, die tezamen een saros vormen; de naast elkaar geplaatste kolommen zijn 6 opeenvolgende sarosperioden. Deze tekst is dus in de eerste plaats een bewijs, dat de Babyloniers de reeksen van bijeenbehoorende maaneklipsen, die Schiaparelli onderstelde, inderdaad gekend hebben. Vervolgens toont hij, dat de Babylonische saros niet eenvoudig een periode van 223 maanmaanden is, maar een groep van 5 reeksen, die ieder uit 7 of 8 volle manen bestaan, op de uiterste na alle eklipsmanen. Hij wijst dus duidelijk aan, dat de saros ontstaan moet zijn, als hierboven aangegeven, uit de kennis van de reeksen van Schiaparelli, die een primitiever stadium van wetenschap voorstellen, doordat daarin weer een periodiciteit opgemerkt werd. Het verdient de aandacht, dat bij deze wijze van ontstaan het feit, dat eerst een groote moeilijkheid leek: dat de saros 8 uren meer is dan een vol aantal dagen, absoluut zonder eenige beteekenis is. Bij deze genesis van de saros speelt de tijd van den dag, waarop een eklips valt, in het geheel geen rol.

De tekst van Strassmaier geeft ons geen uitsluitsel omtrent den tijd, waarin de saros ontstaan is. Hij dateert zelf op zijn vroegst uit de 3de eeuw v. C., toen de Seleucidische aera al in gebruik was en hij vertegenwoordigt reeds een hoogere ontwikkeling der kennis. Want niet enkel treedt de saros zelf daarin op, maar blijkbaar ook reeds het bewustzijn van de gebrekkigheid van de saros. Doordat na deze periode de waarde $P = L - \Omega$ niet precies tot dezelfde waarde terugkeert, moeten de eerste termen van elke reeks na eenigen tijd tot de laatste van de vorige reeks worden, de 5-maand-intervallen moeten één interval vooruit verspringen, dus in

de Babylonische Canon moeten na een aantal sarosperioden de horizontale strepen één regel zakken. STRASSMAIER neemt nu aan, dat de reden, waarom de bovenste regel van de Canon midden in een reeks valt, deze is, dat er oorspronkelijk nog een groot aantal kolommen links waren, dus de lijst in zeer oude tijden begon, en dat door dit telkens verspringen de bovenste scheidingslijn 3 regels gezakt is. Daaruit blijkt dan, dat de samenstellers van deze Canon reeds wisten, dat de saros niet precies was. De eerste kennis van de saros zelf zal dus in de voorafgaande eeuwen, in de 4de of misschien de 5de eeuw v. C. gezocht moeten worden. Hieruit blijkt dan tevens, dat het bekende verhaal, dat de Grieksche wijsgeer THALES met behulp van de aan de Babyloniers ontleende kennis van de saros een totale zoneklips (die van 585 v. C.) voorspeld zou hebben, als een fabel te beschouwen is. Op dien tijd was de saros nog niet bekend, en bovendien had de latere saros alleen betrekking op de terugkeer van maaneklipsen.

Sterrenkunde. — De Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN biedt eene mededeeling aan van Dr. C. DE JONG: „*Onderzoekingen omtrent de Praecessieconstante en de stelselmatige Eigenbewegingen der sterren.*"

(Mede aangeboden door den Heer W. DE SITTER).

In Deel XXIV, blz. 1859 e. v., van deze Verslagen, heb ik een overzicht gegeven van de uitkomsten van een bepaling van de Praecessieconstante en van de Stelselmatige E. B. der sterren, verkregen door vergelijking van KÜSTNER's Catalogus van 10663 sterren (Veröff. der Königl. Sternwarte Bonn, n°. 10) met eenige zone-catalogi der „Astronomische Gesellschaft." Sindsdien heb ik het onderzoek met nieuw materiaal voortgezet en het eerst ter hand genomen de bewerking der Eigenbewegingen, afgeleid uit een vergelijking van den Catalogus van KÜSTNER met de zonewaarnemingen van BESSEL tusschen 0° en + 15° Declinatie. Hoewel de uitkomsten van dit laatste onderzoek reeds, tegelijk met de vroeger verkregene, in mijn dissertatie [1]) zijn bekend gemaakt, en het voornemen bestaat, na verdere uitbreiding en voltooiing van het onderzoek (dat dan alle zonewaarnemingen van BESSEL, voorzoover zij bij KÜSTNER voorkomen, zal omvatten) alle resultaten in extenso te publiceeren, veroorloof ik mij, hier een kort overzicht te geven van het onlangs voltooide tweede gedeelte en van de uitkomsten, die uit het totdusver verrichte onderzoek schijnen te volgen. Daarnaast zal ik een vergelijking mededeelen van mijn uitkomsten met die van dergelijke onderzoekingen van anderen, welke laatste ik met de tegenwoordig beschikbare hulpmiddelen opnieuw heb gereduceerd.

1. *Onmiddellijke vergelijking.*

De plaatsen van BESSEL (in het vervolg B. Z. genoemd) werden ontleend aan de oorspronkelijke publicatie der zonae door BESSEL in de „Astronomische Beobachtungen auf der Königl. Univ. Sternwarte zu Königsberg", Abth. VII—XVII, 1821—1833. Deze plaatsen zijn met de reductietafels van LUTHER (Astr. Beob. Königsberg, Abth. XXXVII, Th. II) op 1825 herleid en daarna, na aan de hand van de verbeteringen uit Abth. XXXVII, Th. I en van die uit RISTENPART's

[1]) Onderzoekingen omtrent de Praecessiekonstante en de stelselmatige Eigenbewegingen der sterren, Leiden 1917.

Fehlerverzeichniss zooveel mogelijk van fouten te zijn gezuiverd, met de op 1825 herleide plaatsen van KÜSTNER's Catalogus (Kü) vergeleken. De catalogi bleken, behalve 29 dubbelsterren, die werden uitgesloten, tusschen de genoemde declinatiegrenzen 1489 sterren gemeen te hebben, waarvan in B. Z. 1696 waarnemingen voorkomen. De epochen zijn 1823.0 en 1895.2, het epochenverschil is dus 72.2 jaren.

2. *Reductie van de verschillen Kü—B. Z. op een Fundamentaalsysteem. Bepaling der constante zonefouten van B. Z.*

Het is bekend, dat de afzonderlijke zonae van BESSEL in vele gevallen vrij groote stelselmatige, meestal constante, fouten vertoonen, waarvan de bepaling bij onderzoekingen als deze gebiedend noodzakelijk is. Men kan deze bepaling uitvoeren door vergelijking van B. Z. met gelijktijdige waarnemingen of met plaatsen, die men heeft verkregen door interpolatie tusschen vroegere en latere waarnemingen. Ik heb daartoe in dit geval gebruikt plaatsen uit AUWERS-BRADLEY, TOBIAS MAYER's Sternverzeichniss en den Catalogus Aboensis van ARGELANDER, die te samen bijna 600 sterren met B. Z. gemeen hebben. Voor deze sterren werden de verschillen Au Br — B. Z., TM — B. Z. en Abo — B. Z. opgemaakt en volgens de zonae van BESSEL gescheiden gehouden. Nadat de verschillen Abo — B. Z. door toevoeging van het stelselmatige verschil Au Br — Abo gelijkwaardig waren gemaakt met de verschillen Au Br — B. Z. (de verschillen TM — B. Z. zijn dit reeds), zijn alle verschillen, die gelijk gewicht bleken te bezitten, voor elke zone van BESSEL eenvoudig gemiddeld, waardoor dus voor elke zone een waarde van de reductie op het stelsel Au Br gevonden werd.

Bij een aantal zonae bleek het aantal sterren, dat in de vergelijkingscatalogi voorkwam, te gering te zijn, om de eruit afgeleide reductie op Au Br als voldoend nauwkeurig te beschouwen. Ik heb deze zonae vergeleken (door middel van gemeenschappelijke sterren) met zoo veel mogelijk andere zonae, waarvoor de correctie wel met bevredigende nauwkeurigheid was bepaald, ten einde op die wijze ook voor deze zonae betrouwbare correcties te vinden. In de meeste gevallen was het resultaat bevredigend.

In eenige gevallen gelukte het nog, de totale zonefouten langs een omweg te bepalen, en wel door middel van de A. G. catalogi Albany en Nicolajew, op zulk een wijze, dat ik mij kon vrij maken van de systematische veranderingen gedurende het epochenverschil.

Uit alles samen kon in bijna alle gevallen een voldoend betrouwbare eindwaarde voor de *individueele* zone-correctie worden afgeleid. Voor slechts 2 zonae moest de *stelselmatige* reductie Au Br — B. Z.,

die ik afgeleid had en ter vergelijking voor alle zonae berekende, als totale correctie worden aangenomen.

3. *Onmiddellijke resultaten der vergelijking.*

De gevonden zonecorrecties zijn daarna met omgekeerd teeken aan de direct verkregen verschillen Kü—B.Z. toegevoegd. Uit de zoo verkregen grootheden heb ik op verschillende wijzen gemiddelden gevormd.

In de eerste plaats zijn twee groepen naar de *helderheid* onderscheiden (grens $8^m.50$ volgens Kü): *groep H* en *groep Z*.

Dan zijn oplossingen verricht, waarbij in verschillende mate de grootste E.B. werden uitgesloten. Zoo werden uitgevoerd:

a. *een oplossing A'*, waarbij slechts werden uitgesloten alle sterren uit zonae 1, 2, 5 en 7 (die groote anomalieën vertoonen), benevens die sterren uit andere zonae (13 in aantal), die in één van beide coördinaten een zeer groot verschil Kü—B.Z. vertoonen, dat blijkens een nader onderzoek, niet voor een groot deel uit E.B. kon worden verklaard;

b. *een oplossing A*, waarbij *bovendien* een klein aantal der grootste E.B. werden uitgesloten, n.l. alle verschillen, die meer dan 0^s8 of $10''0$ afweken van een uit een voorloopige oplossing gevonden „normale" waarde van Kü—B.Z. voor de beschouwde A.R. Dit waren er 39;

c. *een oplossing U*, waarbij ik alle verschillen uitsloot, die meer dan 0^s40 of $5''0$ afweken van de normale waarde; dit waren er 315.

Steeds hebben bij dit onderzoek afwijkingen in één coördinaat de *geheele* uitsluiting der ster veroorzaakt.

Vervolgens heb ik alle uitkomsten herleid op het systeem van AUWERS' Nieuwen Fundamentaal-Catalogus, terwijl ik tevens de herleidingen berekende om op het systeem van NEWCOMB of dat van Boss (Prel. Gen. Cat.) te kunnen overgaan.

4. *Bepaling der onbekenden.*

De middentallen voor de verschillende oplossingen zijn, evenals vroeger is geschied, voorgesteld door formules van den vorm

$$\Delta\alpha = a + b \sin\alpha + c \cos\alpha + d \sin 2\alpha + e \cos 2\alpha + f \sin 3\alpha + g \cos 3\alpha$$

$$\Delta\delta = a' + b' \sin\alpha + c' \cos\alpha + d' \sin 2\alpha + e' \cos 2\alpha + f' \sin 3\alpha + g' \cos 3\alpha;$$

uit de coëfficienten van deze formules werden dan de eigenlijke onbekenden afgeleid, nadat vooraf weer correctietermen wegens het stelselmatig verband tusschen de afstanden der sterren en de galactische breedte waren in rekening gebracht. De verkregen uitkomsten wil ik hieronder in het kort bespreken.

5. *Uitkomsten voor de praecessie.*

a. *Uit de Rechte Klimmingen.* De zes waarden, hiervoor uit de verschillende oplossingen gevonden, stemmen zeer bevredigend overeen, speciaal ook die uit heldere en zwakke sterren verkregen:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{heldere:} & \Delta m = -1''21 \\ \text{zwakke:} & \Delta m = -1''26\end{array}\right\} \text{per eeuw.}$$

Om dit punt nog nader te onderzoeken, heb ik het materiaal in drie groepen naar de helderheid gesplitst. Een invloed der helderheid op Δm bleek ook toen niet te bespeuren. *Men is dus gerechtigd tot de belangrijke gevolgtrekking, dat hoogstwaarschijnlijk de helderheidsfout van* BESSEL *zeer klein geweest is.*

Bovenstaande bedragen Δm zijn correcties aan de waarden van STRUVE-PETERS; men vindt, op NEWCOMB herleidend, gemiddeld:

$$\Delta m \text{ NEWCOMB} = -0''72 \text{ per eeuw.}$$

b. *Uit de Declinaties.* Ook hier is de overeenstemming tusschen de 6 oplossingen bevredigend; het algemeen gemiddelde is:

$$\left.\begin{array}{ll}\Delta n \text{ (STRUVE-PETERS)} & = -0''80 \\ \Delta n \text{ (NEWCOMB)} & = -0''27\end{array}\right\} \text{per eeuw.}$$

Om een waarde voor de praecessieverbetering *uit A. R. en Decl. samen* af te leiden, is het het eenvoudigst, uit Δm zoowel als uit Δn de correctie Δp der lunisolair-praecessie te berekenen. Ik vond als verbeteringen van NEWCOMB's waarden:

$$\Delta p \text{ (uit } \Delta m) = -0''78$$
$$\Delta p \text{ (uit } \Delta n) = -0''68$$

of, als men aan de waarde van Δp uit de A. R. nog een correctie aanbrengt wegens de door NEWCOMB [1]) waarschijnlijk geachte verbetering der beweging van het aequinoctium N_1:

$$\Delta p \text{ (uit } \Delta m) = -0''45$$
$$\Delta p \text{ (uit } \Delta n) = -0''68$$

in goede overeenstemming. Vereenigt men deze waarden met de gewichten 2 en 1, dan wordt de uitkomst:

$$\Delta p = -0''53.$$

Een herleiding der uitkomsten op de Fund.-Systemen van NEWCOMB en van BOSS gaf zoo goed als volkomen overeenstemmende waarden. Ten slotte nam ik als einduitkomst uit dit onderzoek aan:

$$\Delta p = -0''54; \quad \Delta m = -0''50; \quad \Delta n = -0''22.$$

Uit het eerste gedeelte van mijn onderzoek, de vergelijking

---

[1]) Precessional constant, blz. 69 e.v.

Kü—Zone-Catalogi der A. G. omvattend, volgde als gemiddelde uit zeer bevredigend overeenstemmende waarden:

$$\Delta p = + 0''50\ ;\quad \Delta m = + 0''46\ ;\quad \Delta n = + 0''20.$$

Het resultaat van de tot dusver door mij verrichte onderzoekingen is dus een praecessiebedrag, dat weinig van dat door NEWCOMB in 1896 gevonden afwijkt.

In de volgende tabel geef ik, nevens mijn uitkomsten, die volgens de onderzoekingen van anderen, zooals zij na de nieuwe reductie zijn geworden. Daarbij zijn de uitkomsten voor Δp, uit Rechte Klimmingen en Declinaties verkregen, gescheiden gehouden.

UITKOMSTEN VOOR DE VERBETERING DER LUNISOLAIR-PRAECESSIE VAN NEWCOMB, DIE UIT OUDERE ONDERZOEKINGEN VOLGENS EEN NIEUWE REDUCTIE.

Bron	Gem. gr.	Aantal sterren	$\Delta p\ (\alpha)$	$\Delta p\ (\delta)$	Gew.
NEWCOMB, AUWERS-BRADLEY	5m 5	3181	— 0″01	+ 0″02	3
KAPTEYN, AUWERS-BRADLEY e. a. . . .	5. 5	3339	0.00	0.00	
DYSON en THACKERAY, Greenw.-Groombr.	5. 9	1657	+ 1.41	+ 0.43	½
DYSON en THACKERAY, Greenw.-Groombr.	7. 9	2050	+ 1.41		½ (1½)
BOSS, Prel. Gen. Cat.	5. 7	6188	— 0.08	+ 0.85	3
NYRÉN, SCHJELLERUP-BESSEL Zonae . .	8. 3	5300	— 2.14	—	1
DREYER, SCHJELLERUP-LALANDE Zonae .	7. 8	3300	— 0.17	—	½
BOLTE, SCHJELLERUP-LALANDE Zonae .	7. 8	3300	—	— 0.10	1
BOSS, Albany-LALANDE Zonae	8. 5	1687	+ 0.90	+ 2.90	½
BOSS, Albany-BESSEL Zonae	8. 9	3436	+ 1.95	+ 0.70	1
DE JONG, KÜSTNER-A. G. catalogi . . .	7.25	1259	+ 0.47	+ 0.85	1
DE JONG, KÜSTNER-A. G. catalogi . . .	9.19	1830	+ 0.23	+ 0.70	1
DE JONG, KÜSTNER-BESSEL Zonae . . .	7.57	730	— 0.47	— 0.48	1
DE JONG, KÜSTNER-BESSEL Zonae . . .	9.09	910	— 0.53	— 0.72	1
4 bepalingen uit heldere sterren . . .	5m 7		+ 0″07	+ 0″43	
5 „ tusschen 7m 0 en 8m 0 .	7. 8		+ 0.21	+ 0.24	
5 „ beneden 8m 0	8. 9		— 0.01	+ 0.61	
Gemiddeld.			+ 0″07	+ 0″42	

48

Tenslotte voegde ik alle bepalingen in drie groepen naar de helderheid samen, daarbij aan de afzonderlijke uitkomsten de gewichten der laatste kolom toekennend, die ik naar een ruwe schatting bepaalde.

Uit een vergelijking van de uitkomsten voor Δp uit de drie helderheidsgroepen blijkt, dat een invloed der helderheid op de praecessieverbetering niet merkbaar is, terwijl het onzeker blijft of tusschen de uitkomsten uit A.R. en Decl. afgeleid, een systematisch verschil bestaat; zeker is het niet groot. Het uitsluiten van één enkele uitkomst heeft dadelijk grooten invloed op de eindwaarde. Alles samengenomen schijnt uit deze onderzoekingen te volgen als eindresultaat:

$$\Delta p = + 0''25 \text{ per eeuw},$$

waardoor de praecessieconstanten voor 1850 zouden worden:

$$p_1 = \text{lunisolair-praecessie} = 50''3709$$
$$m = \text{praecessie in A.R.} = 46.0734$$
$$n = \text{praecessie in Decl.} = 20.0521.$$

6. *Uitkomsten voor de elementen der zonsbeweging.*

De uitkomsten der *U*-oplossingen hebben voor de bedragen der zonsbeweging geen scherp bepaalde beteekenis. Ik vereenigde daarom in de volgende tabel de uitkomsten van de groepen *A'* en *A* der vergelijking Kü—B.Z.; tevens nam ik er in op de resultaten der *A*-oplossingen van de verschillen Kü—A. G. catalogi. De waarden zijn telkens gemiddelden van drie uitkomsten, volgens elk der systemen Auwers, Newcomb en Boss verkregen.

Uitkomsten voor de zonsbeweging.

Grootheid	Bessel				A. G. Catalogi	
	HA'	*HA*	*ZA'*	*ZA*	*HA*	*ZA*
	grootte 7m 57		grootte 9m 05		7m 25	9m 19
X	+ 0''69	+ 0''71	+ 0''13	+ 0''16	+ 0''68	+ 0''62
Y	− 1.65	− 1.14	− 1.41	− 1.28	− 3.14	− 1.96
$\sqrt{X^2+Y^2}$	1.79	1.34	1.41	1.28	3.21	2.06
Z	+ 2.00	+ 1.42	+ 1.99	+ 1.83	+ 2.26	+ 3.02
$\sqrt{X^2+Y^2+Z^2}$	2''69	1''96	2''44	2''24	3''92	3''65
A	292°8	302°0	275°3	275°9	282°3	287°7
D	+ 48°3	+ 46°7	+ 54°6	+ 55°0	+ 35°2	+ 55°7

Voor de coördinaten van het apex kunnen ook de *U*-oplossingen waarde hebben. Hare uitkomsten volgen hier.

Grootheid	Bessel		A. G.-Catalogi	
	HU	*ZU*	*HU*	*ZU*
A	300°2	283°8	283°4	284°6
D	+ 47°6	+ 49°2	+ 40°4	+ 57°1

In de volgende tabel stel ik mijn einduitkomsten samen met die uit de onderzoekingen van anderen volgens de nieuwe herleiding.

UITKOMSTEN VOOR DE ZONSBEWEGING.

Bron	Gem. gr.	Aant. sterren	*X*	*Y*	$\sqrt{X^2+Y^2}$	*Z*	*A*	*D*
NEWCOMB, AUWERS-BRADLEY	5m 5	3181	+ 0″13	− 2″54	2″54	+ 1″68	272°9	+ 33°5
KAPTEYN, AUWERS-BRADLEY e. a.	5. 5	3339	—	—	—	—	272.2	28.4
WEERSMA, AUWERS-BRADLEY e a. . . .	5. 6	3616	—	—	—	—	267.7	31.4
DYSON en THACKERAY, Greenw.-Groombr.	5. 9	1657	− 0.09	− 2.61	2.61	+ 1.38	268.0	27.9
DYSON en THACKERAY, Greenw.-Groombr.	7. 9	2050	+ 0.11	− 1.77	1.77	+ 1.46	273.6	39.5
BOSS, Prelim. Gen. Catalogue	5. 7	6188	− 0.16	− 3.14	3.14	+ 2.17	267.1	34.6
NYRÉN, SCHJELLERUP-BESSEL Zonae . .	8. 3	5300	− 1.37	− 2.02	2.44	—	235.8	—
DREYER, SCHJELLERUP-LALANDE Zonae.	7. 8	3300	− 0.16	− 0.83	0.85	—	259.1	—
BOLTE, SCHJELLERUP-LALANDE Zonae .	7. 8	3300	—	—	—	(− 0.15)	—	—
BOSS, Albany-LALANDE Zonae	8. 5	1687	+ 0.02	− 1.34	1.34	+ 1.71	270.9	51.9
BOSS, Albany-BESSEL Zonae	8. 9	3436	− 0.58	− 1.36	1.48	+ 1.44	246.9	44.2
DE JONG, KÜSTNER-A. G.-Catalogi . . .	7.25	1259	+ 0.68	− 3.14	3.21	+ 2.26	282.3	35.2
DE JONG, KÜSTNER-A. G.-Catalogi . . .	9.19	1830	+ 0.62	− 1.96	2.06	+ 3.02	287.7	55.7
DE JONG, KÜSTNER-BESSEL Zonae . . .	7.57	730	+ 0.69	− 1.65	1.79	+ 2.00	298.3	47.5
DE JONG, KÜSTNER-BESSEL Zonae . . .	9.09	910	+ 0.13	− 1.41	1.42	+ 1.99	275.3	54.6
4 bepalingen uit heldere sterren . . .	5m 7		− 0″03	− 2″79	2″79	+ 1″82	269°0	+ 31°7
5 bepalingen tusschen 7m 0 en 8m 0 .	7. 8		+ 0.36	− 1.96	1.99	+ 1.84	280.4	42.8
5 bepalingen beneden 8m 0	8. 9		− 0.26	− 1.65	1.67	+ 2.09	261.0	51.4

Uit de samenvatting van deze bepalingen in drie groepen blijkt, dat de *Z*-component bij afnemende helderheid der sterren zeker niet afneemt. De equatoriale beweging $\sqrt{X^2+Y^2}$ verandert op een wijze, als te verwachten is, met de helderheid. Ik stelde de uitkomsten voor door de formule:

$$\sqrt{X^2 + Y^2} = 2''83 \times (0.846)^{m-5.7}$$

aan welke formule de waarden zeer nauw aansluiten. Voor den helderheidsfactor vond KAPTEYN (Gron. Publ. 8) de waarde 0.78 en UNTHANK (Mon. Not. R.A.S., April 1916) 0.847; uit mijn beide bepalingen voor $\sqrt{X^2 + Y^2}$ volgde resp. 0.79 en 0.90.

Voor Z kan men het best de constante waarde $+ 1''88$ aannemen; naar mijn bepalingen zou Z naar den zwakken kant eer toe- dan afnemen.

Uit de verhouding tusschen Z en $\sqrt{X^2 + Y^2}$ volgt dan onmiddellijk, dat ook de apex-declinatie D abnormaal moet uitvallen. Zij neemt sterk toe met afnemende helderheid.

Ook WEERSMA (A Determination of the Apex of the solar motion etc., Groningen 1908) vond uit sterren van TAYLOR een hooge waarde van D, nl.: $8^m0 \ldots D = +51°8$, terwijl COMSTOCK (Astr. Journ. 655) voor zeer zwakke sterren vond:

$$11^m.1 \ldots\ldots D = +71°.$$

Hoewel men nu aan deze laatste uitkomsten misschien geen groot gewicht kan toekennen, wijzen zij toch alle op afwijkingen in denzelfden zin, zoodat men geneigd is, daarvoor andere dan toevallige oorzaken te zoeken.

De Z-component, waarvan de apex-declinatie afhangt, openbaart zich als een constante, d.i. niet van de A.R. afhankelijke term in de ster-declinaties. In de eerste plaats zal men dus de oorzaak van een abnormaal gedrag van Z en D in constante fouten der declinaties zoeken, en het ligt zelfs voor de hand ze daaruit te verklaren, zoolang men zich tot een bepaling der apex-coördinaten beperkt. Wanneer zulke fouten bestaan en deze in *denzelfden* zin werken als de Z-componente der zonsbeweging, dan zal, wanneer men overgaat tot zwakkere sterren de equatoriale componente in sterkere mate afnemen dan de daarop loodrechte, en men zal dus een hoogere apex-declinatie vinden.

Beschouwt men echter de Z-component zelve, dan zal men blijven vinden dat zij afneemt en zelfs steeds met hetzelfde absolute bedrag, tenzij, wanneer men heldere en zwakke sterren aan verschillende catalogi ontleent, de δ-fouten in het tweede geval grooter zijn en wanneer men voor beide dezelfde catalogi gebruikt, er een helderheidsfout in declinatie in het spel is. Waar nu uit mijn beide onderzoekingen zeker geen naar den zwakken kant afnemende waarden van Z gevonden worden en dit ook voor het overige onderzochte materiaal gemiddeld niet het geval schijnt te zijn, zoodat men in de verschillende gevallen declinatiefouten overwegend in voor het ver-

schijnsel gunstigen zin verloopend zou moeten aannemen, blijft een zoodanige verklaringswijze voorloopig nog aan gegronde bedenking onderhevig.

Neemt men echter een verklaring uit declinatiefouten niet aan, dan moet men wel denken aan een kosmisch verschijnsel en ligt het eerst voor de hand een algemeene strooming der heldere ten opzichte van de zwakke sterren aan te nemen, die ongeveer in een richting loodrecht op den aequator zou plaats vinden.

Het is echter wel duidelijk, dat men dan bij die laatste uitspraak van een onderstelling zou uitgaan waartoe a priori geen enkele grond bestaat, deze nl. dat men de equatoriale beweging in haar geheel als een zuiver parallaktische zou mogen beschouwen, of wel dat men voor die equatoriale beweging heldere en zwakke sterren als een homogeen geheel alleen in afstand verschillend zou mogen aanzien. Men zou dus ook het recht verliezen $\sqrt{X^2+Y^2}$ als een maat voor de afstanden te beschouwen.

Ik behoef echter wel niet te zeggen, dat men zich aan zulke ver strekkende conclusies niet zal mogen wagen, alvorens de grondslagen ervan nog beter vastgesteld te hebben.

7. *De termen met* 2α *en* 3α.

De waarden voor de coëfficienten van deze termen ($d \sin 2\alpha +$ $+ e \cos 2\alpha + f \sin 3\alpha + g \cos 3\alpha$ in de A.R. en de overeenkomstige met accent in de Decl.), die uit beide gedeelten van mijn onderzoek gevonden werden, zijn de volgende:

HOOGERE TERMEN PER EEUW.

Bron	d	e	f	g	d'	e'	f'	g'
Kü-A.G.-Cat.	−0″04	−0″38	−0″36	−0″28	−0″07	+0″64	+0″15	+0″15
Kü-B.Z.	+0.15	+0.33	− 0.15	−0.34	−0.17	+0.22	+0.13	−0.14
Gemiddeld	+0.05	−0.02	−0.26	−0.31	−0.12	+0.43	+0.14	0.00

of, anders geschreven:

in A.R. gemiddeld: $+ 0''06 \cos 2 (\alpha - 50°) + 0''40 \cos 3 (\alpha - 73°)$

in Decl. ,, $+ 0''45 \cos 2 (\alpha - 172°) + 0''14 \cos 3 (\alpha - 30°)$

welke uitkomsten als zeer onzeker moeten worden beschouwd.

GYLDÉN (V. J. S. **9**, 180) vond uit enkele groepen van sterren met groote E.B.:

in A.R.: $+ 1''27 \cos 2 (\alpha - 99°) + 0''94 \cos 3 (\alpha - 45°)$

en OPPENHEIM (A.N. **188**) uit Groombridge-sterren:

in A.R.: $+ 0''52 \cos 2 (\alpha - 74°) + 0''17 \cos 3 (\alpha - 23°)$.

Eenige overeenkomst is hier misschien te bespeuren.

8. *De rotatie volgens* SCHÖNFELD.

Uit de vergelijkingen van SCHÖNFELD (V. J. S. **17**, 256) volgt dat de waarden der praecessieconstante p, uit α en δ afgeleid, door een algemeene rotatie der sterren bij een stand van de rotatie-as loodrecht op het vlak van den melkweg, nagenoeg evenveel vervalscht worden, zoodat vergelijking van deze uitkomsten hieromtrent niets kan leeren. Het blijkt, dat men de rotatieconstante dl dan alleen kan bepalen door vergelijking van de waarden van Y uit α en δ afgeleid. Op deze wijze berekende ik de waarden van dl, die uit het beschikbare materiaal zouden volgen.

De uitkomsten zijn de volgende:

UITKOMSTEN VOOR DE ROTATIECONSTANTE dl

Astr. Ges.-catalogi			BESSEL	
Catal.	HA	ZA	HA'	ZA'
Lei I	+ 0''26	+ 0''64		
Be A	— 0.38	+ 0.23		
Be B	+ 0.29	+ 0.60		
Leiden	+ 0.84	— 0.34		
Gem.	+ 0''18	+ 0''24	— 0''42	+ 0''33

Met eenige waarschijnlijkheid valt dus ook uit het hier bijeengebrachte materiaal niets af te leiden.

Men zou nog nevens de onderstelling van een constante dl die van een van den afstand afhankelijke kunnen onderzoeken.

9. *De stelselmatige „Eigenbewegingen der 2e soort."*

Het plan bestaat deze aldus te onderzoeken. Van de totale E.B. der afzonderlijke sterren worden de in het vorige besproken systematische „E.B. der 1e soort" afgetrokken. De zoo verkregen verschillen worden dan onderzocht op voorkeurrichtingen, enz.

Met dit onderzoek volgens een gedeeltelijk graphische, gedeeltelijk analytische methode heb ik reeds een aanvang gemaakt. Ik hoop de uitkomsten spoedig bekend te kunnen maken.

Physiologie. — De Heer PEKELHARING biedt eene mededeeling aan van den Heer J. W. LE HEUX: „*Over den aard van het bestanddeel van darmextracten, dat een prikkelenden invloed op de maag-darmbewegingen uitoefent.*"

(Mede aangeboden door den Heer P. VAN ROMBURGH).

In 1912 is uit het pharmacologisch instituut der rijksuniversiteit te Utrecht een verhandeling verschenen, getiteld: „Zur Kenntniss der Entstehung der Darmbewegung, von Dr. WALTHER WEILAND" [1]).

WEILAND deelt hierin de merkwaardige bevinding mede, dat wanneer verschillende deelen van het maagdarmkanaal (maag, dundarm en dikdarm) van onderscheidene dieren (konijn, kat en hond) na voldoende reiniging in water van 38° gebracht worden, de vloeistof na eenigen tijd de eigenschap verkrijgt, om de beweging van den overlevenden dundarm dezer diersoorten in hooge mate te wijzigen.

De werking van deze waterige extracten op den overlevenden dundarm, die niet voor de bepaalde diersoort specifiek is, uit zich of in een vergrooting der contracties of in tonustoename, of in beide; een werking gelijkend dus op die van pilocarpine, en evenzeer als deze door geringe doses atropine antagonistisch op te heffen. Een verder onderzoek leerde WEILAND, dat het werkzame bestanddeel van deze extracten niet een fermentkarakter heeft, doch dat, na koken, filtreeren en indampen van de waterige oplossing het achterblijvend, donkergekleurd residu in gelijke mate werkzaam was als het oorspronkelijke extract. Een verdere reiniging werd uitgevoerd door het op een waterbad drooggedampte extract met abs. alcohol uit te trekken en te filtreeren, het filtraat opnieuw af te dampen en het residu vervolgens met aether te extraheeren; van de helder gefiltreerde aetherische oplossing werd de aether verwijderd en het nu achterblijvende in water opgelost. Op deze wijze wordt volgens WEILAND een oplossing verkregen, welke bijna quantitatief de oorspronkelijke hoeveelheid van de werkzame bestanddeelen bevat. Deze oplossing reageert tegenover lakmoes duidelijk alcalisch, bevat echter slechts sporen stikstof. De reactie volgens MILLON is negatief, biureet-reactie zwak positief. Phosphorwolfraamzuur en phosphormolybdeenzuur geven een groot wit praecipitaat, platinachloride een gering neerslag. Met kalium-kwikjodide, kaliumperjodide, sublimaat

---

[1]) Arch. f. d. ges. Physiologie Bd. 147 S. 171 1912.

en pikrinezuur onstaan geen neerslagen; in aceton bleek de stof onoplosbaar te zijn. De aldus gezuiverde extracten bleken nu niet alleen op den overlevenden dundarm werkzaam te zijn, doch ook op het intacte dier. Door RÖNTGEN-proeven kon WEILAND nl. aantoonen, dat bij intacte katten en konijnen een sterk positieve invloed op de maag- en dundarmbeweging werd uitgeoefend. Het belang dat deze stof (of stoffen) heeft bij het tot stand komen van de beweging van den dundarm, maakte een verder onderzoek noodzakelijk. Prof. MAGNUS stelde mij nu voor te trachten het werkzaam bestanddeel dezer extracten in zuiveren toestand af te zonderen en de chemische structuur te bepalen. Over dit onderzoek zal hier een voorloopige mededeeling worden gedaan.

Aanvankelijk bereidde ik de extracten uit kattendundarmen en ging als volgt te werk. De kat werd met aether onder de klok diep genarcotiseerd en door nekslag gedood, de dundarm werd aan het dier ontnomen en in een schaal met verwarmde Tyrode-oplossing gebracht, twee maal met deze vloeistof uitgespoten, waarna hij telkens in een nieuwe oplossing werd overgebracht, en ten slotte nog met een krachtigen waterstraal doorgespoten. Daarna werd de darm aan beide einden toegebonden en in ongeveer 100 cc. gedistilleerd water van 38° gebracht; alleen de uiteinden van den darm reikten niet in het water. Na een uur werd de darm verwijderd, de eenigszins opaliseerende, maar weinig gekleurde vloeistof op een kopergaasje opgekookt, tot een volume van 30 cc ingedampt, gefiltreerd en het filtraat verder in een porceleinen schaaltje op het waterbad drooggedampt. Het bruine residu werd vervolgens met warme abs. alcohol uitgetrokken, de alcoholische oplossing gefiltreerd en drooggedampt, het achterblijvende met aether uitgetrokken. Na filtratie werd de aether verdampt en het residu in water opgenomen.

De op deze wijze bereide en gezuiverde extracten bleken (hoewel niet steeds) het gezochte werkzame bestanddeel te bevatten. In den loop van het onderzoek bleek evenwel, dat bij verwerken van meer materiaal de alcohol slechts langzaam en onvolledig aan het taaie residu van het waterige extract de actieve stof onttrekt. Daarom werd dit op gezuiverd kwartszand drooggedampt en eenige uren in een extractie-apparaat met alcohol uitgetrokken. Van de hierbij verkregen donkergekleurde alcoholische oplossing werd het oplosmiddel door distillatie verwijderd, het achterblijvende in vacuo boven zwavelzuur gedroogd en vervolgens met een groote hoeveelheid aether uitgetrokken. Ik ontmoette hierbij het bezwaar, dat in de aether slechts een deel van de werkzame stof overging, vooral, wanneer, zooals later dikwijls gebeurde, een zuivering met aceton was voorafgegaan. Ook zonder dat bleef

echter een aanzienlijk deel onopgelost, zelfs wanneer met een groote hoeveelheid aether werd uitgetrokken. In een kleine hoeveelheid loste nagenoeg niets op.

Bij de verdere proeven werd dan ook niet getracht een aetherisch extract te verkrijgen, maar het residu van de alcoholische oplossing werd alleen met een weinig aether gewasschen. Hetgeen dan achterbleef werd in water opgenomen en hiermede als volgt te werk gegaan. Aan de oplossing werd zwavelzuur toegevoegd tot deze hiervan 5°/₀ bevatte en een geconcentreerde oplossing van phosphorwolfraamzuur toegevoegd, waardoor een groot wit praecipitaat ontstaat. Dit werd afgezogen, gewasschen en op de gebruikelijke wijze met barytwater ontleed. Het filtraat werd door baryt van phosphorwolfraamzuur bevrijd en de hierdoor verkregen oplossingen op haar werkzaamheid op den overlevenden konijndundarm onderzocht.[1]) Hierbij bleek dat, wanneer met geconcentreerde oplossingen gewerkt werd, ongeveer 80 °/₀ à 90 °/₀ van het werkzame bestanddeel met phosphorwolfraamzuur gepraecipiteerd was. Toevoeging van zilvernitraat en zilvernitraat met baryt veroorzaakten in de oplossing door ontleding van het phosphorwolfraamzuurpraecipitaat verkregen slechts geringe neerslagen, die over het algemeen geen werkzame stof bevatten. In het filtraat dezer neerslagen kon evenwel niet in onverminderde hoeveelheid de actieve stof worden aangetoond. Werd dit filtraat na verwijderen van sporen zilverzout en baryt uitgedampt en daarna herhaaldelijk met geringe hoeveelheden abs. alcohol uitgetrokken, dan werd door toevoeging van alcoholische sublimaatoplossing een wit praecipitaat verkregen, dat hoewel niet volledig, de werkzame stof bevatte. Door dit praecipitaat met kokend water uit te trekken en deze oplossing te concentreeren, gelukte het niet een zuiver kwikzout af te zonderen. Evenals met sublimaat werd ook met platinachloride in alcoholische oplossing een praecipitaat verkregen, dat in hoofdzaak de werkzame substantie bevat. Dit neerslag met platinachloride loste in een zeer geringe hoeveelheid water op. Door concentreeren der oplossing of toevoeging van alcohol scheidde zich echter geen zuivere verbinding af. Na ontleden van de platinaverbinding met zwavelwaterstof scheidden zich na toevoeging van goudchloride-oplossing slechts enkele kristallen af, die zeer onscherp bij 215° tot 222° smolten. Met groote hoeveelheid materiaal herhaald, gelukte het niet de werkzame stof of een verbinding van deze in zuiveren toestand te isoleeren. De hoeveelheid van het goudzout was zeer gering en bevatte slechts een

[1]) Steeds werden de extracten volgens de door MAGNUS aangegeven methode met den schrijvenden konijndundarm in 50 cc. Tyrodevloeistof bij 38° op hun werkzaamheid onderzocht.

deel van het werkzame bestanddeel van het oorspronkelijke darmextract.

Een poging om uit varkens- en runderdarmen een grootere hoeveelheid materiaal te verkrijgen, leverde geen voordeel op, ofschoon ook hier de extracten goed werkzaam waren. Intusschen trachtte ik, daar door de bovenvermelde werkwijze een groot deel van de werkzaamheid verloren ging, langs eenvoudiger weg nl. door extractie met verschillende, gemakkelijk weer te verwijderen, oplosmiddelen een zuivering te verkrijgen.

Hiertoe werd van 5 kattendundarmen een extract bereid, de alcoholische oplossing tot droog toe verdampt en het residu achtereenvolgens met aether en chloroform uitgetrokken. Hetgeen hierbij niet in oplossing was gegaan werd met een weinig ijsazijn behandeld. Na verdampen dezer oplossing werd het achterblijvende in 5 cc. Tyrodevloeistof opgelost, en de werkzaamheid dezer oplossingen bepaald.

Nu bleek dat het in azijnzuur opgeloste deel een veel sterkere werking vertoonde, dan bij een niet voorbehandeld extract verwacht mocht worden. Door verhitten met azijnzuur, of nog sterker, met azijnzuur-anhydride, bleek de werkzaamheid der extracten in sterke mate vergroot te worden, in enkele gevallen 500-voudig. Na acetyleeren van het extract van één dundarm kon $^1/_{5000}$ deel nog een duidelijke werking uitoefenen, terwijl van het oorspronkelijke extract $^1/_{10}$ à $^1/_{12}$ deel hiervoor noodig was. Ik maakte bij verder onderzoek van deze eigenschap der extracten steeds gebruik om na te kunnen gaan in hoeverre de verschillende neerslagen en filtraten nog een deel van het werkzame bestanddeel bevatten. Door deze sterke toename van de werkzaamheid na acetyleeren, in verband met de eigenschap der gezochte stof om met phosphorwolfraamzuur en met sublimaat en platinachloride in alcoholische oplossing neerslagen te geven, lag het vermoeden voor de hand, dat choline of een hiermede analoge verbinding het werkzame principe der extracten zoude zijn, daar bekend was, dat in het algemeen choline in zijn physiologische werkingen door acetyleeren in hooge mate versterkt wordt [1]). Wij hebben hierom nagegaan of de werking van choline op den darm eveneens door acetyleeren versterkt wordt, wat het geval bleek te zijn zooals intusschen ook door GUGGENHEIM en LÖFFLER is medegedeeld [2]).

Evenwel gelukte het niet uit extracten van kattendundarmen

[1]) HUNT and TAVEAU, Bull. No. 73 of the Hygenic Laboratory of the Public Health and Marine Hospital Service. Washington (1911).

DALE, Proc. Physiol. Soc. Journ. of Physiol. Vol 48. 111 (1914).

[2]) GUGGENHEIM und LÖFFLER, Bioch. Zeitschr. 72 319 (1916).

Id. id. Bioch. Zeitschr. 74. 208 (1916).

choline in zuiveren toestand af te zonderen of eenigszins quantitatief de hoeveelheid aanwezige choline te bepalen. Daarom werd een nieuwe serie proeven genomen met extracten, uit konijndundarmen verkregen, die in onderscheid met de kattendarmextracten steeds in sterkere mate werkzaam waren. Hierbij werd aldus te werk gegaan.

Het konijn werd door nekslag gedood en uit de carotiden ontbloed, de dundarm voorzichtig van het mesenterium losgeknipt en daarna in een ruime hoeveelheid warme Tyrodeoplossing gebracht. Vervolgens werd met deze vloeistof 2 à 3-maal de darm doorgespoten, waarbij ze telkens in een schaal met nieuwe Tyrodevloeistof werd overgebracht. Na aan beide uiteinden te zijn afgebonden werd deze na nogmaals afwasschen in 75 cc. water van 38° gehangen. Na een uur werd de darm verwijderd. Het waterige extract, kleurloos en volmaakt helder, reageerde dan zwak alcalisch. Door inleiden van koolzuur of toevoeging van enkele druppels van 1/10 n HCl wordt de reactie ten opzichte van lakmoes neutraal gemaakt en snel opgekookt. Een vlokkig praecipitaat scheidt zich hierbij af en bij filtratie ontstaat een heldere oplossing welke (zonder dat de vloeistof schuimt) onder verminderden druk bij 50° tot op een zeer gering volume wordt ingedampt. Vervolgens wordt 25 cc. methylalcohol toegevoegd, waardoor een neerslag ontstaat, dat weinig of niets van de werkzame stof bevat en door filtratie gemakkelijk te verwijderen is. De aldus verkregen alcoholische oplossing bevat in onverminderde hoeveelheid de werkzaamheid van het oorspronkelijke waterige extract.

Na afdistilleeren van het grootste deel van den methylalcohol wordt de 4 à 5-voudige hoeveelheid aceton toegevoegd, hierdoor ontstaat een groot praecipitaat, dat slechts weinig van het werkzame bestanddeel bevat. Na filtratie wordt de oplossing onder verminderden druk tot een klein volume ingedampt en verder in een vacuumexsiccator geplaatst. Het lichtgeel gekleurde residu wordt herhaaldelijk met kleine hoeveelheden abs. alcohol uitgetrokken en hiermede doorgegaan, tot KJ_3 in een paar druppels van het filtraat geen neerslag meer teweeg brengt. Zooals door Stanêk is aangegeven is dit een gevoelige reactie op choline. Door verzadiging dezer oplossing met sublimaat ontstaat een wit praecipitaat, dat na eenige uren wordt afgezogen en met alcoholische sublimaatoplossing en daarna met abs. alcohol gewasschen wordt. Met een weinig warm, met een druppel zoutzuur aangezuurd, water wordt dit praecipitaat uitgetrokken. Na bekoelen zoo noodig concentreeren zetten zich uit de oplossing licht getinte kristallen in den vorm van zuiltjes af. Na eenige malen omkristalliseeren werd als smeltpunt gevonden 244°; gemengd met het kwikdubbelzout van

zuiver choline (smeltpunt 246°) werd gevonden 244°—245°. Ter verdere identificatie werd nog het platinadubbelzout bereid, dat bij 215° smolt en bij de mengproef geen verlaging van smeltpunt vertoonde, voor het smeltpunt van het goudddubbelzout werd gevonden 238°—239°, overeenkomende met het smeltpunt van het goudzout uit zuiver choline bereid.

Ook kon door enkele microchemische reacties nog worden aangetoond, dat we hier met choline te doen hebben. Het neerslag met natriumgoudchloride bestond uit gele scheef afgesneden zuiltjes, geheel gelijkend op die uit zuiver choline bereid; met kaliumkwikjodide (Mayer's reagens) werd een dubbelzout verkregen, dat in fijne naaldjes kristalliseerde; ook het neerslag met pikrolonzuur, evenals dat met kaliumperjodide, kwam in uiterlijk geheel met dat uit zuiver choline verkregen overeen.

De werking op den geïsoleerden konijndundarm in Tyrodevloeistof bleek evenzeer overeenkomstig die van choline te zijn.

Een oplossing bevattende 0,3 mgr. van de uit den dundarm geïsoleerde verbinding bezat een duidelijke werking op den schrijvenden konijndundarm, in grootte nagenoeg overeenkomende met de werking van 0,3 mgr. zoutzure choline; na acetyleering met azijnzuur anhydride bleek een hoeveelheid, correspondeerende met 0,003 mgr. der gevonden verbinding een aanzienlijke prikkelende werking te bezitten, welke in grootte nagenoeg met een gelijke hoeveelheid acetylcholine overeenkwam.

Hiermede is dus de choline als een werkzaam bestanddeel van het dundarmextract aangetoond. De hoeveelheid choline, die op deze wijze uit het extract van een dundarm als kwikdubbelverbinding wordt afgezonderd, bedraagt ongeveer 1 mgr. Zeker is dit niet alle in het oorspronkelijke waterige extract aanwezige choline, veel minder nog de totaal in den darmwand aanwezige choline.

Het neerslag toch met aceton verkregen, bevat steeds een gering deel der werkzame stof. Het alcoholisch filtraat van het sublimaatneerslag is steeds in meerdere of mindere mate werkzaam en hierin kan met behulp van de perjodide-proef gemakkelijk choline worden aangetoond. Door acetyleeren kon zoowel in het praecipitaat met aceton als in het alcoholisch filtraat een versterkte werking zooals bij choline worden verkregen. Aannemende dat de werkzaamheid van deze bij de afscheiding van de choline optredende fracties evenzeer aan choline mag worden toegeschreven, dan blijkt, dat het gezochte werkzame bestanddeel van het konijndundarm-extract voor minstens 75°/₀ op rekening van choline gesteld mag worden. Er moet echter met nadruk op gewezen worden, dat niet in alle proeven een dergelijk hoog

percentage van het in de extracten aanwezige choline geisoleerd kon worden, daar bij de verschillende bewerkingen steeds in meerdere of mindere mate verloren gaat. Dit bleek uit contrôleproeven, waarbij aan het oorspronkelijke extract choline was toegevoegd; nadat hierbij de verschillende bewerkingen waren verricht, kon het choline slechts onvolledig worden teruggevonden.

MAGNUS[1]) heeft destijds aangetoond, dat de darmbewegingen tot stand komen onder invloed van de Auerbachsche Plexus en geeft aan als de meest waarschijnlijke oorzaak voor het tot stand komen der prikkels, stofwisselingsprocessen in deze nerveuze centra.

Uit de bevinding van WEILAND[2]), dat aan den darm op eenvoudige wijze een stof kan onttrokken worden, welke in hooge mate de bewegingen van den overlevenden dundarm bevordert, trekt deze de conclusie, dat, evenals bij de automatische ademhalingsbewegingen, ook een chemische prikkel de oorzaak der automatische darmbewegingen moet zijn.

Uit het bovenstaande is nu gebleken, dat de darmextracten een hoeveelheid choline bevatten, die voor een aanzienlijk deel voor hun prikkelende werking op den darm aansprakelijk gesteld kan worden. Uit meerdere onderzoekingen is gebleken, dat choline een stof is, die in de verschillende deelen van het dierlijk lichaam zeer veelvuldig voorkomt. De rol, welke deze stof in het lichaam te vervullen heeft, bleef tot nu toe onopgehelderd. Door bovenstaand onderzoek is het nu in hooge mate waarschijnlijk gemaakt, dat het choline een belangrijke rol vervult bij het tot stand komen der automatische darmbewegingen.

---

1) MAGNUS Ergebnisse der Physiologie. 7e Jahrgang S. 47.

2) WEILAND Loc. cit.

Pharmacologisch Instituut der Rijksuniversiteit te Utrecht.

Wiskunde. — De Heer CARDINAAL biedt een mededeeling aan van den Heer Dr. W. A. VERSLUYS: „*Over satellietpunten op krommen, gegeven door de vergelijkingen*: $x = at^p$, $y = bt^q$."

(Mede aangeboden door den Heer JAN DE VRIES).

§ **1.** Zijn p en q geheele, positieve, onderling ondeelbare getallen, terwijl q grooter is dan p, dan stellen de vergelijkingen:

$$x = at^p \quad , \quad y = bt^q \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

voor iedere waarde van a en b, als t veranderlijk gedacht wordt, een kromme van den graad q voor, die aangegeven zal worden als een kromme $C(p, q)$.

De kromme is volkomen bepaald door het punt $P(a, b)$, maar ook ieder ander punt der kromme, waarvoor de parameter t niet nul of oneindig is, bepaalt de kromme volkomen.

Geeft men a of b, of beide, alle mogelijke waarden, dan stellen de vergelijkingen (1) een bundel krommen van den graad q voor. De kromme van den bundel, bepaald door het punt P, zij de kromme $C_P(p, q)$.

§ **2.** De raaklijn in het punt $P(at^p, bt^q)$, aan de kromme $C_P(p, q)$ heeft tot vergelijking:

$$\frac{x - at^p}{p\,at^{p-1}} = \frac{y - bt^q}{q\,bt^{q-1}}.$$

Laat S een punt zijn, waarin deze raaklijn de kromme $C_P(p, q)$ snijdt en zij vt de parameter van dit punt S, dan is v een wortel van de vergelijking:

$$\frac{a\,(vt)^p - at^p}{p\,at^{p-1}} = \frac{b\,(vt)^q - bt^q}{q\,bt^{q-1}}.$$

of na vereenvoudiging,

$$\frac{v^p - 1}{p} = \frac{v^q - 1}{q}. \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Deze vergelijking is in v van den graad q, maar bezit een dubbelen wortel $v = 1$, zoodat de $q - 2$ resteerende wortels correspondeeren met $q - 2$ snijpunten, de satellietpunten van het punt P.

Men ziet onmiddellijk in, dát de vergelijking (2) hoogstens 3 reëele

wortels bezit indien q oneven is en hoogstens 2 reëele wortels indien q even is.

Indien dus q oneven is en v de van 1 verschillende wortel van de vergelijking (2), dan is het punt met parameter vt het eenige reëele satellietpunt van P: dit zal voortaan als het satellietpunt S van P worden aangeduid.

Is q even en dus p oneven dan is geen der q—2 van 1 verschillende wortels van de vergelijking (2) reëel, en bezit een punt P geen reëele satellietpunten.

Voor ieder imaginair satellietpunt, correspondeerende met een complexen wortel van vergelijking (2), gelden, afgezien van de realiteit, dezelfde eigenschappen, als voor een reëel satellietpunt.

In de vergelijking (2) komen t, a en b niet meer voor, de waarde v is dus onafhankelijk van t, van a en van b. Bij ieder punt P op elk der krommen $C\ (p, q)$ vindt men dus den parameter van het satellietpunt, door den parameter t van P met een zelfde getal v, dat een van 1 verschillende wortel van vergelijking (2) is, te vermenigvuldigen.

§ **3**. Zij l een willekeurige rechte:

$$Ax + By + C = 0.$$

en $P_i\ (x_i, y_i)$ een willekeurig punt van l.

Het satellietpunt S_i van P_i heeft tot coördinaten:

$$x_i v^p \quad \text{en} \quad y_i v^q.$$

en is dus gelegen op de rechte:

$$\frac{A}{v^p} x + \frac{B}{v^q} y + C = 0.$$

Deze rechte l' heet de satellietrechte van l.

Indien P_i de rechte l doorloopt, dan doorloopt S_i de rechte l' en omgekeerd. En daar met ieder punt P_i één punt S_i correspondeert en omgekeerd, omhullen de rechten $P_i\ S_i$ een kegelsnede. Daar zoowel de x-as als de y-as, als de lijn op oneindig, standen van $P_i\ S_i$ zijn, heeft men de stelling:

De raaklijnen in de punten P_i eener willekeurige rechte l getrokken aan de door die punten gaande krommen $C\ (p, q)$ omhullen een parabool, die de coördinaat-assen, de rechte l en de satellietrechte l' van l aanraakt.

De richtingscoëfficient m van l is $-\frac{A}{B}$; de richtingscoëfficient m' van l' is: $-\frac{A}{B} v^{q-p}$. Bijgevolg:

$$m' = m\, v^{q-p}.$$

Er bestaat dus een constante verhouding tusschen de richtingscoëfficienten van een rechte en hare satellietrechte.

§ **4**. Laat S_1 het snijpunt van l met hare satellietrechte l' zijn; daar S_1 een punt van l is, ligt het satellietpunt van S_1 op l' en daar het satellietpunt niet met S_1 kan samenvallen (v ongelijk 1) zoo is l' de raaklijn in S_1 aan de door S_1 gaande kromme $C(p,q)$.

De coördinaten van het snijpunt S_1 zijn:

$$-\frac{C v^p (v^q-1)}{A(v^q-v^p)}\ ,\quad \frac{C v^q (v^p-1)}{B(v^q-v^p)}$$

of, door er rekening mede te houden dat v een wortel is van de vergelijking (2):

$$-\frac{C v^p q}{A(q-p)}\ ,\quad \frac{C v^q p}{B(q-p)}.$$

Door de vergelijking van de rechte l te vergelijken met de vergelijking van de raaklijn in het punt P_1 aan $C_{P_1}(p,q)$ vindt men dat l slechts in één punt aan een kromme $C(p,q)$ raakt en wel in het punt P_1:

$$-\frac{Cq}{A(q-p)}\ ,\quad \frac{Cp}{B(q-p)}.$$

Het snijpunt S_1 is het satellietpunt van het punt P_1 waarin l raakt aan een kromme $C(p,q)$ en l en l' zijn dus raaklijnen aan eenzelfde kromme $C(p,q)$ in het punt P_1 en zijn satellietpunt S_1.

§ **5**. Van de punten waarin $C(p,q)$ een rechte l, die niet door een der singuliere punten van $C(p,q)$ gaat, snijdt, zijn er hoogstens 3 reëel indien q oneven, en hoogstens 2 indien q even is.

Zij nu q oneven en laten P_2, P_3 en P_4 de 3 reëele snijpunten van de rechte l met een willekeurige kromme $C(p,q)$ zijn, dan liggen volgens § 3 hunne satellietpunten S_2, S_3 en S_4 op de satellietrechte l' van l. En omgekeerd, indien de rechte l' de kromme $C(p,q)$ in 3 punten S_2, S_3 en S_4 snijdt, dan liggen de punten, waarvan S_2, S_3 en S_4 de satellietpunten zijn op één rechte.

De satellietrechte l'' van l' raakt aan de kromme $C(p,q)$, die aan l' raakt, d. i. aan de kromme $C(p,q)$ die aan l raakt enz., zoodat men heeft:

De rechte l, hare satellietrechte l', de satellietrechte l'' van l', de satellietrechte van deze enzoovoorts, zijn alle raaklijnen aan een zelfde kromme $C(p,q)$.

Uit het gelijkvormig zijn van de puntreeks P_i op l met de puntreeks S_i op l' volgt:

$$P_1P_2 : P_2P_3 : P_3P_4 = S_1S_2 : S_2S_3 : S_3S_4.$$

De rechte l, de drie raaklijnen in de snijpunten van l met de kromme $C(p,q)$, de satellietrechte l', de verbindingslijn der beide singuliere punten (0 en y_∞) en de raaklijnen in de beide singuliere punten, raken aan eenzelfde kegelsnede.

Is q even en snijdt de rechte l de kromme $C(p,q)$ in twee reëele punten, dan raken de raaklijnen in deze punten aan de kromme, de rechte l, en de zijden van den coördinatendriehoek, aan eenzelfde kegelsnede.

Neemt men $q = 2$, dan is de kromme $C(p,q)$ een parabool en heeft men als bijzonder geval de bekende stelling:

Trekt men aan een willekeurige kegelsnede vier raaklijnen en een contactkoordenpaar, dat door de vier contactpunten gaat, dan raken deze zes rechten aan een kegelsnede.

§ **6**. De raaklijn in het punt $P(x_1\, y_1)$ aan de kromme $C_P(p,q)$ heeft tot vergelijking

$$\frac{x-x_1}{px_1} = \frac{y-y_1}{qy_1}.$$

De contactpunten der door een punt $L(\lambda, \mu)$ gaande raaklijnen aan de krommen van den bundel $C(p,q)$, zijn dus gelegen op een kegelsnede k_L:

$$\frac{\lambda - x}{px} = \frac{\mu - y}{qy}.$$

of:

$$(q-p)\,xy + p\mu x - q\lambda y = 0.$$

De kegelsnede k_L gaat door de drie hoekpunten van den coördinatendriehoek en door het punt L. En daar v een wortel is van de vergelijking (2), gaat k_L ook door het punt L_1, waarvan de coordinaten zijn:

$$\frac{\lambda}{vp}\,,\quad \frac{\mu}{vq}.$$

De kromme $C_L(p,q)$ raakt aan k_L in L en snijdt k_L in L_1. Dit punt L_1 is het punt van de kromme $C_L(p,q)$ dat het punt L tot satellietpunt heeft.

Kiest men het punt L op een der zijden van den coördinatendriehoek, dan ontaardt k_L in twee rechten. Eén dezer rechten is de zijde van den coördinatendriehoek waarop L ligt, de tweede rechte gaat door het hoekpunt gelegen tegenover deze zijde. Van de raaklijnen aan één kromme $C(p,q)$, die in gewone punten raken zijn er, indien k_L ontaardt, slechts twee of één reëel.

§ **7**. Zij φ een willekeurige kromme van den graad n, dan bezit ieder snijpunt Q van φ met k_L, dat niet een hoekpunt van den coördinatendriehoek is, de eigenschap dat de raaklijn in Q aan $C_Q(p,q)$ door L gaat. Trekt men dus in ieder punt van φ de raaklijn aan de door dit punt gaande kromme $C(p,q)$, dan omhullen deze raaklijnen een kromme van de klasse $2n—k$, als k het aantal der snijpunten is van φ met k_L, die samenvallen met de hoekpunten van den coördinatendriehoek.

Is in het bijzonder φ een rechte, dan omhullen de raaklijnen aan de kromme $C(p,q)$ in de punten van φ een kegelsnede. Gaat de rechte door een hoekpunt van den coördinatendriehoek dan gaan de raaklijnen aan de krommen $C(p,q)$ in de punten van de rechte door één punt.

Is φ een kromme $C(p,q)$, dan is deze zelf de omhullende der raaklijnen, en daar $C(p,q)$, p maal door O en $q—p$ maal door y_∞ gaat, en in deze punten niet aan k_L raakt, zoo vallen $2q—p—(q—p)=q$ snijpunten buiten de hoekpunten van den coördinatendriehoek en de kromme $C(p,q)$ is dus van de klasse q.

De parameters t der punten Q, waarin de kromme $C(p,q)$ door $P(a,b)$ de kegelsnede k_L ontmoet, d.w.z. de parameters der contactpunten der raaklijnen uit $L(\lambda,\mu)$ aan $C_P(p,q)$ zijn de wortels der vergelijking:

$$\frac{q\lambda}{at^p}-\frac{p\mu}{bt^q}=q-p.$$

Deze vergelijking is in $\frac{1}{t}$ van den graad q, en men ziet gemakkelijk in, dat, voor q oneven hoogstens drie der wortels, voor q even, hoogstens twee der wortels reëel zijn.

Samenvattend heeft men dus:

Is q oneven dan kan men uit een willekeurig punt L hoogstens drie reëele raaklijnen trekken aan een kromme $C(p,q)$. De drie contactpunten dezer raaklijnen liggen op een kegelsnede, die door de hoekpunten van den coördinatendriehoek, door L en door L_1 gaat, waarbij L_1 het punt is van $C_L(p,q)$ dat L tot satellietpunt heeft.

Is q even dan kan men uit een willekeurig punt L slechts twee reëele raaklijnen aan een kromme $C(p,q)$ trekken. De contactpunten dezer twee raaklijnen liggen op een kegelsnede, die door de hoekpunten van den coördinatendriehoek en door het punt L gaat.

§ **8**. Een kromme $C(p,q)$ heeft tot vergelijking:

$$y^p=cx^q.$$

De eerste poolkromme van een punt $L(\lambda, \mu)$ is dus:

$$\lambda c q x^{q-1} - p \mu y^{p-1} - (q-p) y^p = 0,$$

De contactpunten liggen ook op de kromme:

$$x \{ \lambda c q x^{q-1} - p \mu y^{p-1} - (q-p) y^p \} - q \lambda (c x^q - y^p) = 0,$$

of na reductie:

$$y^{p-1} \{ (q-p) x y + p \mu x - q \lambda y \} = 0,$$

zoodat de contactpunten liggen op de x-as, de lijn op oneindig en op de kegelsnede k_L; en daar de rechte op oneindig en de x-as de kromme $C(p,q)$ ieder reeds q maal in een der singuliere punten snijden, welke singuliere punten geen contactpunten van het willekeurig gekozen punt L zijn, zoo is hiermede opnieuw bewezen, dat de contactpunten liggen op een kegelsnede k_L. Daar de vergelijking van k_L de constante c, die de kromme $C(p,q)$ bepaalt, niet bevat, liggen de contactpunten der raaklijnen uit L aan alle krommen van den bundel op de kegelsnede k_L.

Is $q = 3$ dan is de eerste poolkromme van den tweeden graad en gaat door het keerpunt van de kubische kromme. De contactpunten zijn nu de drie snijpunten waarin k_L de eerste poolkromme buiten het keerpunt snijdt.

§ **9**. De raaklijn in het punt $P(at^p, bt^q)$ aan de kromme $C_P(p,q)$ heeft tot vergelijking:

$$\frac{qx}{at^p} - \frac{py}{bt^q} = q - p.$$

De pool van deze raaklijn ten opzichte van de kegelsnede f:

$$qx^2 - py^2 = q - p,$$

is het punt $R\left(\frac{1}{at^p}, \frac{1}{bt^q}\right)$

Indien P de kromme $C(p,q)$ doorloopt, doorloopt R ook een kromme $C(p,q)$. De wederkeerige poolkrommen van den bundel krommen $C(p,q)$ t. o. van de kegelsnede f, zijn dus weer krommen van hetzelfde stelsel $C(p,q)$. Met de raaklijnen aan $C(p,q)$, die door het punt $L(\lambda, \mu)$ gaan, zijn reciprook polair de contactpunten op een rechte l. Met de punten, waar de rechten door L de krommen $C(p,q)$ raken zijn reciprook polair de raaklijnen aan de krommen $C(p,q)$ in de punten van l en daar deze raakpunten op de kegelsnede k_L liggen, is nogmaals bewezen, dat de raaklijnen in de punten van een rechte, een kegelsnede k_l omhullen. En daar k_L door de hoekpunten van den coordinatendriehoek gaat, die autopolair is voor f, raakt k_l aan de zijden van den coordinatendriehoek. De

kegelsnede k_L gaat door het punt L en door het punt L_1, dat L tot satellietpunt heeft. De kegelsnede k_l raakt dus aan de poollijnen l en l_1 van L en L_1. Daar L en L_1 op eenzelfde kromme $C(p,q)$ liggen, raken l en l_1 aan eenzelfde kromme $C(p,q)$ en daar L op de raaklijn in L_1 ligt, ligt het contactpunt van l_1 op l en is dus l_1 de satellietrechte van l.

Daar de rechte l, als q oneven is, een kromme $C(p,q)$ in hoogstens drie reëele punten snijdt en als q even is in hoogstens twee reëele punten, zoo zijn ook, als q oneven is hoogstens drie der raaklijnen uit L aan eene kromme $C(p, q)$ reëel, en slechts hoogstens twee, indien q even is.

§ **10**. Zij q oneven en P_i (x_i, y_i) een punt der n^{de} graadskromme φ:

$$\varphi(x, y) = 0$$

dan zal het satellietpunt S_i $(x_i v^p, y_i v^q)$ gelegen zijn op de n^{de} graadskromme φ':

$$\varphi\left(\frac{x}{v^p}, \frac{y}{v^q}\right) = 0.$$

Doorloopt P_i de kromme φ, dan doorloopt S_i de kromme φ'.

Dit geeft de stelling:

Snijdt men een kromme $C(p, q)$ met een willekeurige n^{de} graadskromme φ, dan liggen de satellietpunten der snijpunten weer op een n^{de} graadskromme. Daar de transformatie van P_i in S_i een affiene transformatie is, is φ' affien met φ.

Is q oneven dan liggen de satellietpunten der punten van k_L op de kegelsnede k_L,

$$(q-p)\,xy + p\mu v^q x - q\lambda v^p y = 0.$$

De raaklijnen in de punten van k_L, gaan alle door het punt $(\lambda v^p, \mu v^q)$. Dit punt L' is het satellietpunt van L, en voor iedere kromme $C(p,q)$ — (q oneven) — gelden de stellingen:

I. Als P_1, P_2, P_3 de contactpunten zijn van de raaklijnen uit L aan een kromme $C(p,q)$, dan gaan de raaklijnen in de satellietpunten van P_1, P_2, P_3 weer door één punt en wel door het satellietpunt L' van L.

Trekt men in de satellietpunten der satellietpunten de raaklijnen aan $C(p,q)$, dan gaan deze weer door één punt L''; zoo kan men onbegrensd voortgaan; de punten L', L'' enz. liggen alle op $C_L(p,q)$.

II. Als P_1, P_2, P_3, de contactpunten zijn der raaklijnen uit L aan $C(p,q)$, dan gaan de drie rechten door P_1, P_2, en P_3, die $C(p,q)$ buiten deze punten raken, door één punt n.l. L_1.

's-Gravenhage, September 1917.

Wiskunde. — De Heer BROUWER biedt een mededeeling aan van den Heer B. P. HAALMEYER: *„Over elementairoppervlakken der derde orde"*. (Derde mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer HENDRIK DE VRIES).

Er is bewezen dat F^3 niet kan bestaan wanneer dat oppervlak geen enkele rechte bevat. We gaan nu aantoonen dat wanneer F^3 een rechte bevat, dit oppervlak toch niet bestaanbaar is wanneer er geen enkel vlak door die rechte gaat, dat F^3 volgens drie rechten snijdt.

We gaan dus uit van een rechte a op F^3 en nemen aan dat in geen enkel vlak door a de restkromme uit twee rechten bestaat. Het zal blijken dat we op deze wijze onvermijdelijk tot een tegenstijdigheid komen.

Stelling I: Elk punt van a heeft een raakvlak.

We beschouwen een willekeurig punt A van a en een vlak β door A dat a niet bevat. In β is A zeker *niet* geïsoleerd daar binnen elke omgeving van A punten van F^3 voorkomen aan beide zijden van β. In β gaat dus een kromme door A. We kiezen een puntreeks $A_1, A_2 \ldots$ welke op die kromme van één zijde tot A convergeert. Laten $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$ de vlakken zijn door a en respect. $A_1, A_2 \ldots$ en zij α hun limietvlak (α is klaarblijkelijk het vlak door a en de raaklijn in A aan de kromme in β). In elk der vlakken $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$ ligt een kromme der tweede orde respect. gaande door $A_1, A_2 \ldots$ Er zijn nu drie gevallen te onderscheiden:

1. De krommen der tweede orde trekken zich tot a of een deel van a samen.

2. De doorsnede in het limietvlak α bestaat behalve uit a uit een ovaal dat a in A *snijdt.*

3. De doorsnede in het limietvlak α bestaat behalve uit a uit een ovaal dat a in A *raakt.*

1. De krommen der tweede orde trekken zich tot a of een deel van a samen. Dit deel van a bevat natuurlijk in elk geval het punt A. Elk der krommen van de tweede orde verdeelt het bijbehoorende vlak α_n in twee gebieden [1]). We noemen *binnen*gebied het gebied dat zich uitsluitend tot a of een deel van a contraheert.

Bleef A nu op den duur tot de *buiten*gebieden behooren dan zou de kromme in vlak β een snavelkeerpunt in A vertoonen, wat bui-

[1]) A_n kan niet geïsoleerd zijn in α_n daar de boog in β het vlak α_n snijdt Ook kan de restkromme in α_n niet uit een dubbeltellende rechte bestaan, aangezien volgens het ondersteld geen tweede rechte van F^3 de lijn a snijdt.

tengesloten is. Men zou de mogelijkheid kunnen opperen dat voor elke n het ovaal in α_n de snijlijn b_n met β in A_n^* *raakt* en de twee punten die b_n^* behalve A met F^3 gemeen heeft dus samenvallen.

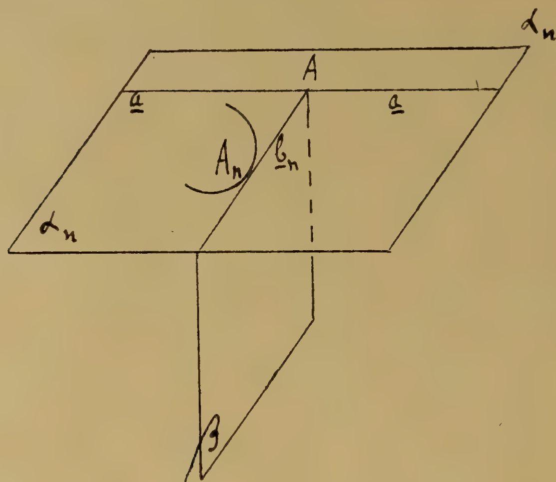


Fig. 11.

Als volgt ziet men in dat deze mogelijkheid is buitengesloten. In de tweede mededeeling (*Tweede deel, stelling I*) toonden we aan: Wanneer een lijn a in een vlak α de kromme in dat vlak snijdt in een gewoon punt A, dan zullen lijnen welke tot a convergeeren op den duur punten van F^3 dragen, welke tot A convergeeren. Het gegeven bewijs was er onafhankelijk van, of er al dan niet rechten door A gaan welke geheel tot F^3 behooren, mits slechts in vlak α het punt A niet op een rechte van F^3 ligt.

Passen we dit toe op het geval van fig. 11. In vlak β snijdt de lijn b_n de kromme (die hier geen rechte is) in het gewone punt A_n. In het onderstelde geval echter zouden we in vlak α_n lijnen tot b_n kunnen laten convergeeren welke geen punten van F^3 dragen die tot A_n convergeeren: een tegenstrijdigheid.

Op den duur behoort A dus tot het binnengebied der ovalen [1]) en daar dit gebied zich tot a of een deel van a samentrekt vertoont dus *elk vlak door A dat a niet bevat een buigpunt in A met raaklijn in a.*

Doorsneden in vlakken door a zullen straks worden behandeld.

2. In α bestaat de restkromme uit een ovaal dat a in A snijdt. In α gaan van A uit vier takken: AB en AC op a en AE en AD op het ovaal. De stelling van JORDAN voor de ruimte laat voor de samenhang dezer vier takken weer twee mogelijkheden.

---

[1]) Wij sluiten hier uit de mogelijkheid dat A op den duur tot de ovalen zelf behoort. De gevallen dat A ligt op een ovaal in een vlak door a worden n.l. sub 2 en 3 behandeld.

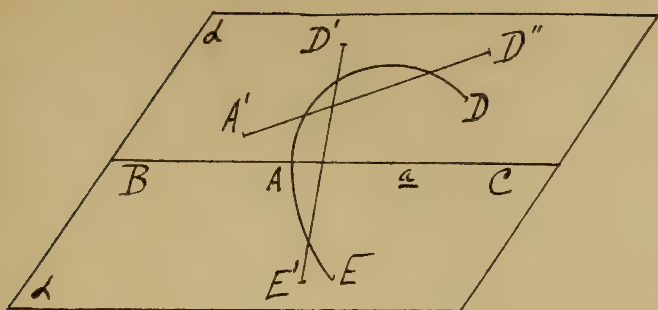


Fig 12.

Eerste mogelijkheid: AC en AD worden verbonden door I, AD en AB door II AB en AE door III en ten slotte AE en AC door IV. Lagen I en IV aan dezelfde zijde van α dan zou een lijnsegment dat van die zijde evenwijdig tot $E'D'$ convergeert op den duur twee punten met I en twee met IV gemeen krijgen : een tegenstrijdigheid.

Lagen I en II aan dezelfde zijde van α dan zou een lijnsegment dat van die zijde evenwijdig tot $A'D''$ convergeert op den duur twee punten met I en twee met II gemeen krijgen : een onmogelijkheid. Eveneens kan men aantoonen dat III en IV niet aan dezelfde zijde van α kunnen liggen. Resumeerende blijkt dat de verbindende puntverzamelingen beurtelings boven en beneden α liggen.

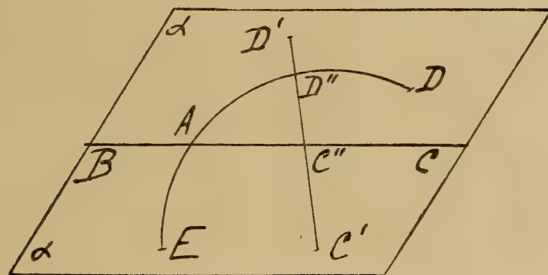


Fig 13.

Tweede mogelijkheid: Een vertegenwoordigend geval van deze is het volgende : AB hangt met AC boven α samen door I, AE met AD beneden α door III. Verder AC met AD boven of beneden α door II en AB met AE boven of beneden α door IV. Van de zijde aan welke II ligt laten we een lijn evenwijdig tot $D'C''$ convergeeren. Deze lijn draagt op den duur twee punten van II. Verder een punt van I of III dat tot C'' of D'' convergeert en ten slotte een punt dat convergeert tot het tweede snijpunt van $D'C'$ met het ovaal in α. Totaal dus vier punten. De tweede mogelijkheid is dus buitengesloten en we kunnen ons tot de eerste beperken.

In § 3 der eerste mededeeling werd aangetoond: *Is A dubbelpunt in vlak α en keerpunt in niet meer dan één vlak, dan is*

a raakvlak, alles in de onderstelling dat door A geen rechte van F^3 gaat. Hier echter is een der dubbelpuntstakken een rechte, maar wel is ondersteld dat er geen verdere rechten van F^3 door A gaan (en zelfs niet door a, de rechte door A). In geen enkel vlak door A, behalve die door genoemde rechte, kunnen we dus ooit een rechte van F^3 ontmoeten en het bewijs van § 3 kan zonder meer worden overgenomen. Ook de resultaten voor vlakken door nadere raaklijnen blijven hier van kracht voor de vlakken gaande door de raaklijn in A aan het ovaal in α. Wat betreft echter de doorsneden in vlakken door de *rechte* in α (die correspondeert met de tweede nadere raaklijn) zegt het bewijs ons niets. Deze worden later beschouwd. Ook het begin van § 3, waar de samenhang der takken wordt vastgesteld, moet eenigszins afwijkend worden behandeld, wat reeds hierboven is geschied.

Ten einde de resultaten van vroeger hierover te kunnen nemen moet nog worden aangetoond: *Gaat door A een rechte a van F^3, welke rechte niet door een tweede wordt gesneden, dan is het onmogelijk dat A keerpunt is in meer dan één vlak* (het correspondeerende onderzoek uit het voorgaande moet sterk gewijzigd worden en we geven het daarom opnieuw).

A ligt op de rechte a van F^3 en verder is A keerpunt in een vlak β dat natuurlijk a niet bevat. Zij α een willekeurig vlak door a dat niet bevat de keerpuntsraaklijn in β en zij b de snijlijn van α en β. Op b ligt behalve A nog slechts één punt B van F^3. In vlak α kan B niet zijn geïsoleerd, daar de kromme in β het vlak α *snijdt*. De restkromme in α (d. w. z. de kromme minus a) kan echter volgens het onderstelde ook niet uit twee rechten bestaan en er blijft dus slechts over dat die restkromme een ovaal is door B. Dit ovaal gaat ook door A daar de lijn b slechts de punten A en B met F^3 gemeen heeft (dat het ovaal niet in B aan b kan raken blijkt uit dezelfde redeneering volgens welke fig. 11 een onmogelijkheid aangeeft[1])).

In elk vlak door a, dat niet bevat de keerpuntsraaklijn in β, is de restkromme dus een ovaal door A. Uit een beschouwing van den limietovergang blijkt dat in het vlak door a en de genoemde keerpuntsraaklijn de doorsnede bestaat hetzij uit a alleen, hetzij uit a en een ovaal door A.

Een verder resultaat is dat een willekeurige lijn door A ($\neq a$) hoogstens één van A verschillend punt met F^3 gemeen heeft. Maar

[1]) Het is hier niet geoorloofd de hoofdstelling van het einde der eerste mededeeling toe te passen, daar deze is bewezen voor punten welke niet op een rechte van F^3 liggen, en het niet is uitgesloten dat B op zulk een rechte ligt.

A kan in geen vlak geïsoleerd zijn (doordat a punten levert aan beide zijden van elk vlak dat niet a bevat, binnen elke omgeving van A), dus in elk vlak dat a niet bevat is A hetzij keerpunt, hetzij dubbelpunt. Wat betreft de vlakken door a bleek dat deze alle dubbelpunt vertoonen behalve eventueel dat door a en de keerpuntsraaklijn in β waarin dan a de geheele doorsnede zou vormen.

Tot nog toe gebruikten we slechts dat A keerpunt is in één vlak β. Zij nu A keerpunt in twee vlakken β en γ. We onderscheiden twee gevallen naarmate slechts één lijn als keerpuntsraaklijn in A op kan treden of meer dan één.

Eerste geval. A ligt op de rechte a van F^3. Zij b de eenige lijn door A die keerpuntsraaklijn kan zijn en zij α het vlak door a en b. Op grond van het voorgaande zijn er nu twee mogelijkheden:

I. De doorsnede in α bestaat uit a en een ovaal door A.

II. De doorsnede in α bestaat uitsluitend uit a.

I. Neem door A in α een lijn c die niet raaklijn is aan het ovaal, en niet met a of b samenvalt. b is de eenige lijn die keerpuntsraaklijn kan zijn dus in elk vlak door c $(\neq \alpha)$ is A dubbelpunt, maar in α is A ook dubbelpunt, dus zou A dubbelpunt zijn in *elk* vlak door c, terwijl c in geen dezer vlakken nadere raaklijn is (daar c behalve A nog een punt van F^3 draagt). Dat dit onmogelijk is, blijkt op dezelfde wijze als in § 3 der eerste mededeeling. Het feit dat hier één doorsnede voorkomt met rechte maakt geen verschil daar het bewijs uitsluitend berust op samenhang van takken in verband met den eisch dat F^3 een tweedimensionaal continuum is.

II. Zij c weer een lijn door A in α die niet met a of b samenvalt. In elk vlak door c $(\neq \alpha)$ is A gewoon dubbelpunt, terwijl in α zelf de doorsnede slechts uit a bestaat. Nemen we een willekeurig vlak δ door c $(\neq \alpha)$. De lijn c is hierin nadere raaklijn. Nu gaat vanuit A in δ naar beide zijden van c minstens één tak naar het oneindige (aan één zijde kunnen er wel drie zijn, wanneer de lus naar het oneindige gaat, maar in elk geval is er naar beide zijden minstens één). Laten we δ om c wentelen. De doorsnede in een limietvlak is de grensverzameling der doorsneden in de naderende vlakken (geïsoleerde punten kunnen niet voorkomen). Verder heeft een fundamentaalreeks van oneindige takken een eveneens oneindige tak tot grensverzameling. We concludeeren hieruit: In elk vlak door c $(\neq \alpha)$ kunnen we aan beide zijden van c een oneindigen tak kiezen, welke takken bij de wenteling van δ continu in elkaar overgaan. Voegen we hieraan toe de lijn a in α dan krijgt F^3 in de omgeving van A hierdoor reeds het karakter van tweedimensio-

naal continuum en de buiten beschouwing gelaten takken die van A uitgaan zijn niet meer te plaatsen. We komen dus in strijd met de aanname dat F^3 een tweedimensionaal continuum is (de afbeelding der omgeving van een punt van een tweedimensionaal continuum op de omgeving van een punt in een plat vlak kan weliswaar op oneindig veel manieren geschieden, maar de omgeving van een punt in een plat vlak kan door (1,1) continue transformatie in het vlak nooit in iets anders overgaan dan weer in de omgeving van een punt).

Tweede geval. A ligt op de rechte a van F^3 en is keerpunt in β en γ. De keerpuntsraaklijnen vallen niet samen dus de snijlijn b van β en γ is in geen dezer beide vlakken keerpuntsraaklijn. De lijn b heeft dus behalve A nog een punt B met F^3 gemeen en de doorsnede in het vlak α door a en b bestaat uit a en een ovaal door A en B. De lijn b verdeelt β in twee halfvlakken : in het eene vertrekken de keerpuntstakken vanuit A, dus in het andere is A geïsoleerd. Eveneens is A geïsoleerd in een der halfvlakken waarin γ door b verdeeld wordt. Op grond van een vroeger (§ 5, tweede mededeeling) gegeven bewijs is A dan geïsoleerd in den geheelen ruimtehoek ($< 180°$) tusschen die twee halfvlakken. De lijn a die geheel tot F^3 behoort, kan dus niet door dezen ruimtehoek gaan m.a.w. de halfvlakken van β en γ waarin de keerpuntstakken vertrekken liggen aan dezelfde zijde van het vlak α door a en b, laat ons zeggen beneden α.

In α komen vier takken in A, achtereenvolgens AP, AQ, AR en AS (twee op a en twee op ovaal). Laat AP met AQ en AR met AS samenhangen boven α. De lijn b moet dan liggen binnen de hoeken QAR en PAS daar door b vlakken gaan, waarin A *boven* α geïsoleerd is. Zij c een lijn door A binnen den hoek PAQ en dus ook binnen SAR (dit zou onmogelijk kunnen zijn indien het ovaal in α de lijn a in A raakt, hierop komen we terug). Op grond van voorgaande resultaten is A dubbelpunt of keerpunt in elk vlak door c. In elk vlak door c echter komen twee takken in A van boven α namelijk één op de puntverzameling die AP met AQ verbindt en de andere op die waardoor AR met AS samenhangt. Wanneer nu A keerpunt was in een vlak door c dan zou, aangezien de takken van boven α komen, hoogstens één vlak door b mogelijk zijn waarin A boven α geïsoleerd is en dit is in strijd met het voorgaande. A is dus dubbelpunt in *elk* vlak door c : een ongerijmdheid.

Blijft te beschouwen het geval dat het ovaal in α de lijn a in A raakt. We verdeelen dit weer in twee gevallen I en II naarmate

er al dan niet halfvlakken door b boven a voorkomen waarin A niet geïsoleerd is.

I. In het boven a gelegen halfvlak van een vlak δ door b is A niet geïsoleerd. Er vertrekken dan uit A in dat halfvlak twee takken, aangezien A keerpunt of dubbelpunt is in elk vlak dat a niet bevat en daar verder de lijn b nog het punt B van F^3 draagt. In elk vlak door b komen echter twee takken van beneden a (op grond van den hierboven omschreven samenhang) dus in vlak δ is A gewoon dubbelpunt. Hier kunnen we geen last van een rechte hebben, daar volgens de onderstelling geen tweede rechte van F^3 de lijn a snijdt. Wanneer δ om b gewenteld wordt dan zal bij een der beide draaiingsrichtingen A steeds gewoon dubbelpunt blijven, tot a toe.

Op grond hiervan mogen we aannemen dat de halfvlakken van β en γ, waarin de keerpuntstakken van uit A vertrekken, gelegen zijn aan dezelfde zijde van δ, laat ons zeggen beneden δ.

In δ kiezen we nu een lijn d gelegen in den anderen hoek der nadere raaklijnen als waar binnen b ligt. Op dezelfde wijze als hierboven blijkt weer dat A nu dubbelpunt zou moeten zijn in elk vlak door d. Slechts voor het vlak door a en d wordt de redeneering een weinig anders, maar de wijziging is evident.

Het geval I is hiermee afgehandeld.

II. In elk halfvlak door b boven a is A geisoleerd. In elk vlak door A dat a niet bevat is A dubbel- of keerpunt, dus in elk vlak door $b \, (=\mathrel{|}= a)$ is A keerpunt, terwijl de takken steeds van beneden komen. Hieruit volgt verder dat A keerpunt is in *elk* vlak behalve a, terwijl steeds de keerpuntstakken van beneden a komen. Dit is echter alleen mogelijk wanneer de keerpuntsraaklijnen één vlak ε vormen door a, welk vlak dan uitsluitend de lijn a met F^3 gemeen heeft. Laten we een vlakkenreeks $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots$ om a wentelende tot ε naderen. In elk dezer gaat een ovaal door A.

Stel het ovaal in ε_n *snijdt* de lijn a in A. In ε_n komen dan vier takken in A, die eindige hoeken maken. Deze takken hangen beurtelings aan verschillende zijden van ε_n samen. Verder is in ε_n door A dadelijk een lijn aan te geven waardoor twee vlakken gaan waarin A keerpunt is, zoodanig dat in beide de keerpuntstakken van dezelfde zijde van ε_n samenkomen. Op de boven beschreven wijze is dan weer een contradictie te verkrijgen.

Blijft dus over de mogelijkheid dat voor elke n het ovaal in ε_n in A aan a *raakt*. Bij de limiet trekken deze ovalen zich samen òf uitsluitend tot A òf tot een samenhangend deel van a waartoe A behoort.

Is A het eenige grenspunt, dan zouden deze contraheerende

ovalen aan A het karakter geven van punt van een tweedimensionaal continuum en een fundamentaalreeks van punten op a waarvan A grenspunt is, zoude niet meer geplaatst kunnen worden.

Bestaat de grensverzameling daarentegen uit een interval van a dan zijn de inwendige punten van dat interval snavelkeerpunten, wat eveneens is uitgesloten.

Er is nu bewezen dat *elk vlak door A, dat nòch a nòch de raaklijn in A aan het ovaal in α bevat, een gewoon punt in A vertoont met raaklijn in α*. De vlakken *door de raaklijn in A aan het ovaal in α vertoonen een buigpunt in A met raaklijn in α.*

Resteeren dus slechts de doorsneden in vlakken door a. Hierop komen wij straks terug.

3. We komen nu aan het derde der op p. 755 genoemde gevallen. De restkromme in α bestaat uit ovaal dat a in A raakt. In α gaan vanuit A de takken AB en AC op a en AE en AD op het ovaal. Op vrijwel zuiver dezelfde wijze als in het voorgaande blijkt hier dat AC met AD samenhangt, AD met AE, AE met AB en AB met AC. De verbindende puntverzamelingen liggen weer beurtelings boven en beneden α. Alles gaat dan verder als bij geval 2 (we herinneren nogmaals aan de onderstelling dat door A geen tweede rechte gaat die geheel tot F^3 behoort. Resultaten: *Elk vlak door A dat a niet bevat, vertoont gewoon punt in A met raaklijn in α* (raking steeds van dezelfde zijde).

De doorsneden in vlakken door a, komen nog ter sprake.

Bij de drie hierboven behandelde gevallen had α steeds het karakter van raakvlak, alleen hadden we nog geen zekerheid wat betreft de doorsneden in vlakken door a. Nu we echter alle mogelijkheden hebben beschouwd blijkt dat voor geen punt A twee verschillende vlakken door a kunnen gaan welke beide een der behandelde karakters hebben (we krijgen dadelijk tegenspraak wanneer we een vlak door A beschouwen dat a niet bevat). Hieruit volgt, dat in de drie voorgaande gevallen in geen enkel vlak door a ($\neq \alpha$) takken van A kunnen uitgaan (behalve a zelf). Het bewijs dat α raakvlak is, is hiermee dus voltooid.

Stelling 2. *Loopt een punt A continu langs a, dan verandert het raakvlak continu.*

Laten op a de punten $A_1, A_2 \ldots$ convergeeren tot A. Raakvlakken $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha$ alle gaande door a. We nemen aan dat $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$ een

limietvlak α' hebben verschillend van α en laten zien dat dit tot tegenspraak voert. Laten $\beta_1, \beta_2 \ldots \beta$ vlakken zijn respect. door $A_1, A_2 \ldots A$ en alle $\perp$ a. Zij b_1 de snijlijn van α_1 en β_1, b_2 die van α_2 en β_2 enz. Verder zij b de snijlijn van α en β en b' de snijlijn van α' en β. Volgens het onderstelde valt b' niet met b samen en is b' de limiet van de lijnen $b_1, b_2 \ldots$.

b is de raaklijn in A aan de kromme in β terwijl in de conververgeerende vlakken $\beta_1, \beta_2 \ldots$ takken in $A_1, A_2 \ldots$ raken aan de lijnen $b_1, b_2 \ldots$ die tot b' in β convergeeren.

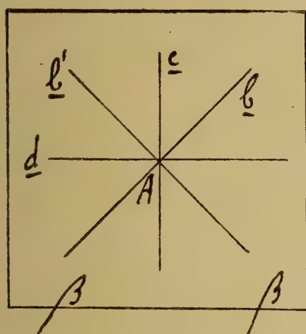


Fig. 14.

Verder herinneren we aan de stelling volgens welke de kromme in β de limietverzameling is van de krommen in $\beta_1, \beta_2 \ldots$ (eventueel afgezien van een geïsoleerd punt). We nemen nu in β door A de lijnen c en d die b en b' scheiden.

Correspondeerende vlakken door a zijn γ en δ.

Voor n groot genoeg gaat nu in β_n en van A_n naar weerszijden een tak uit binnen *die* overstaande hoeken tusschen γ en δ waarbinnen b' ligt. Lussen, die zich op den duur tot A samentrekken, zijn hier klaarblijkelijk onmogelijk, dus om te zorgen dat in β geen tak van A uitgaat binnen de hoeken van c en d waarbinnen b' ligt, is onvermijdelijk dat in de naderende vlakken de genoemde takken deze hoeken verlaten en wel via punten der vlakken γ en δ (of een van beide) die tot A convergeeren. In minstens een der vlakken γ en δ is A dus grenspunt van niet op a gelegen punten van F^3, dus in minstens een dezer vlakken gaat nog een tak van A uit, maar dit is een contradictie aangezien er slechts in het raakvlak α nog een tak van A kan uitgaan. *Stelling* 2 is hiermee bewezen.

Stel in α snijdt een ovaal de lijn a in A. Dit ovaal heeft dan een tweede snijpunt B met a. Het raakvlak α is dus gemeenschappelijk aan de punten A en B. Verplaatst A zich continu langs a dan draait volgens stelling 2 het raakvlak α continu om a en met dit continu veranderende raakvlak verplaatst ook B zich continu.[1]) Hieruit volgt dat een punt als A, waar een ovaal a snijdt slechts grenspunt kan zijn van punten op a met hetzelfde karakter. Verder bewijst men

[1]) Deze stelling en een paar andere, welke verderop worden geformuleerd aan gaande de bewegingsrichtingen van A en B, zijn reeds uitgesproken door JUEL, Math. Ann. 76, pag. 552. Het bestaan en continu varieeren der raakvlakken wordt door dezen schrijver zonder meer gepostuleerd.

licht dat de raaklijn in A aan het ovaal continu verandert; dit resultaat hebben we hier niet noodig. Wel hebben we noodig het volgende:

Stel $A_1, A_2 \ldots.$ op a naderen tot A. Raakvlakken $\alpha_1, \alpha_2 \ldots. \alpha$. Gaat door A in α een ovaal dat a snijdt, dan bleek dat voor n grooter dan zekere eindige waarde door A_n in α_n eveneens een ovaal gaat dat a snijdt. Stel nu al deze ovalen in α_n keeren in A_n hun holle zijde naar links.

Het ovaal in α is echter de limiet der ovalen in α_n en aangezien een fundamentaalreeks van eindige concave takken geen eindigen convexen tak tot limiet kan hebben, keert ook de tak α door A de holle zijde naar links. Samenvattende krijgen we:

Stelling 3: *Een punt van a in welks raakvlak een ovaal a snijdt, kan op a slechts grenspunt zijn van punten met hetzelfde raakvlak-karakter, ook wat betreft de zijde waarnaar de ovalen door die punten concaaf of convex zijn.*

Stelling 4: *F^3 is niet bestaanbaar wanneer de restkromme in geen enkel vlak door a degenereert.*

We beschouwen het geval dat de krommen der tweede orde in de vlakken $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$ (gaande door a en convergeerende tot α) zich samentrekken tot een deel van a. We noemden *binnen*gebied der ovalen het gebied dat zich uitsluitend tot a contraheert. Nu bleek dat de punten van a welke tot dat deel behooren op den duur in de binnengebieden der ovalen liggen. Hieruit volgt dat het deel van a, dat tot het binnengebied behoort van het ovaal in α_n, moet afnemen voor toenemende n. Stel namelijk het ovaal in α_n snijdt a in A_n en B_n dan is α_n raakvlak in A_n, maar kwam nu A_n op den duur binnen de ovalen dan zou ook α raakvlak in A_n zijn: een contradictie.

Hieruit volgt dat wanneer de ovalen zich samentrekken tot de *geheele rechte a* geen der ovalen de rechte a kan snijden. Men kan zich een voorstelling van dit geval maken door te denken aan een fundamentaalreeks van hyperbolen waarvan de hoek der asymptoten (waarbinnen de hyperbool ligt) tot 180° nadert, terwijl het snijpunt der asymptoten op a ligt en beide asymptoten tot a convergeeren.

Er is alles voor te zeggen om in dit geval de lijn a in α *driedubbel* te tellen. Bij dit geval zou in geen enkel vlak door a een tak van een punt van a uitgaan. Behalve a kan F^3 hier *geen enkele* rechte bevatten.

Een tweede geval dat we apart willen behandelen is dat in het

raakvlak van *elk* punt van a een ovaal aan a raakt. A zij weer punt van a met raakvlak α. De rechte a verdeelt α in twee halfvlakken, in het eene is A geïsoleerd, terwijl in het andere een ovaal aan a raakt.

We laten het punt A langs a loopen. Het vlak α wentelt dan om a. Wanneer A dezelfde bewegingsrichting houdt, dan houdt ook α dezelfde draaiingsrichting, want anders waren er twee punten van a aan te wijzen met hetzelfde raakvlak en dit is onmogelijk wanneer in beide punten in het raakvlak een ovaal aan a raakt.

Laten we nu het punt A de geheele rechte a doorloopen, dan wentelt het raakvlak hierbij 180° om a. De raakvlakovalen gaan continu in elkaar over, dus na wenteling over 180° krijgen we de raking van het ovaal van uit het verkeerde halfvlak. Onderweg moet de raking dus van uit het eene halfvlak in het andere overgaan. Dit is slechts mogelijk hetzij via raakvlak met restkromme die bestaat uit twee rechten door raakpunt, hetzij via raakvlak met puntovaal op a. De eerste mogelijkheid is volgens ondersteld uitgesloten, terwijl bij de laatste een fundamentaalreeks van ovalen in naderende raakvlakken zich zou samentrekken tot een punt van a dat niet behoort tot de binnengebieden der naderende ovalen. Zooals we aantoonden, kan dit niet voorkomen. De onderstelling dat elk punt van a raakvlak heeft met ovaal dat aan a raakt, is hiermee dus afgehandeld.

De beide hierboven besproken gevallen terzijde latende, bestaat er zeker een vlak door a waarin een ovaal a snijdt in twee verschillende punten A en B. We laten α continu in zekere richting om a wentelen. De punten A en B verplaatsen zich dan continu [1]). Twee onderstellingen zijn mogelijk: A en B loopen in dezelfde richting of in tegengestelde. Stel hun bewegingsrichting is dezelfde. Terwijl B het oorspronkelijk segment BA doorloopt is A reeds verder gegaan en we houden dus steeds ovalen in de raakvlakken die a snijden. Wanneer B op de oorspronkelijke plaats van A komt moet α over 180° zijn gedraaid, maar wanneer de tak in B oorspronkelijk naar links concaaf was, moet hij nu naar rechts concaaf zijn en dit is niet mogelijk, daar onderweg de concave zijde in B niet kan verspringen en daar verder overgang van convex in concaaf volgens ondersteldeniet kan plaats vinden via een degeneratie van het ovaal in twee rechten.

[1]) Klaarblijkellijk kan bij wenteling van het raakvlak in dezelfde richting de bewegingsrichting van de punten A en B niet omkeeren, want dan bestonden er punten van a met twee raakvlakken.

De tweede onderstelling is dat A en B zich in tegengestelde richtingen bewegen. Laten we het raakvlak achtereenvolgens naar beide richtingen wentelen, dan krijgen we twee verschillende ontmoetingspunten van A en B. Een ontmoeting kan plaats hebben doordat twee snijpunten van een ovaal met a samenkomen in een raakpunt of doordat een ovaal zich tot een punt samentrekt. In beide gevallen keeren de door A en B gaande bogen de concave zijden naar elkaar toe. A priori lijkt mogelijk dat vóór de ontmoeting de bogen door A en B de convexe zijden naar elkaar toekeeren, maar deze bogen zouden dan aan beide zijden door het oneindige samenhangen en bij de limiet zou het ovaal degenereeren in twee rechten [1]) door het ontmoetingspunt, wat tegen het onderstelde strijdt.

Gaan we nu van de oorspronkelijke positie van A en B uit en letten we alleen op A. Stel de boog door A keert de concave zijde naar links. Wentelen we het raakvlak nu zoo dat punt A naar rechts gaat, dan blijft de concave zijde naar links wijzen. Maar voor de ontmoeting met B plaats vindt moet de concave zijde naar rechts (d. w. z. in de richting der beweging) zijn gekeerd en dit leidt tot een tegenstrijdigheid, aangezien de kromming niet discontinu van teeken kan veranderen en volgens het onderstelde zich ook niet kan wijzigen via een degeneratie van het ovaal in twee rechten.

Het bewijs is hiermee voltooid.

Opmerking. We spraken van de ontmoetingen van A en B en beschouwden de mogelijkheid dat het ovaal door A en B zich samentrekt tot het ontmoetingspunt. Het meest voor de hand liggende is dan om dat ontmoetingspunt in het raakvlak als puntovaal op te vatten. Men kan zich echter ook denken dat het ovaal door A en B zich samentrekt tot een *segment* van a. Alle punten van dat segment hebben dan hetzelfde raakvlak (raakvlak van de eerste soort, aan het begin behandeld). Tegen toelating dezer mogelijkheid is echter dat men dan in het raakvlak dat segment wel zou moeten beschouwen als een bijzonder soort ovaal en teruggaande tot de definitie van elementairkrommen zou men dan niet alleen geïsoleerde punten maar ook lijnsegmenten moeten toelaten. Dit zou aanleiding geven tot vrijwat uitvoeriger ontwikkelingen, terwijl de verwijding der resultaten waarschijnlijk triviaal blijft. Om een voorbeeld te noemen zouden aan de oppervlakken der tweede orde worden toegevoegd de vlakke convexe gebieden, inclusief grens en het lijnsegment. Veel ingrijpender veranderingen zou men krijgen als tevens de beperking

---

[1]) Het ovaal convergeert niet tot a.

verviel dat de convexboog geen rechtelijnsegment mag bevatten. Dit zou echter een totaal ander vraagstuk beteekenen.

ERRATA.

In de tweede mededeeling over dit onderwerp, Verslagen XXVI.

p. 320, r. 2 en 3 v. o. staat: in een vlak b ($\neq \alpha$); lees: in een vlak β ($\neq \alpha$).

p. 323, r. 2 v. o. staat: geïsoleerd of keerpunt; lees: gewoon- of keerpunt.

p. 329, r. 12 v. o. staat: de lijnen a; lees: de lijnen a_n.
r. 7 v. o. staat: *punt* F'; lees: *punt van* F'.

p. 331, r. 2 v. b. staat: *naderende raaklijnen*: lees: *nadere raaklijnen*.

p. 332, r. 17 v. o. staat: naderende raaklijnen: lees: nadere raaklijnen.

p. 335, r. 6 en 7 v. b. staat: de achterste helft door de lus wordt gesneden: lees: de lus in het raakvlak vertrekt binnen *die* hoek der nadere raaklijnen waarbinnen de achterste helft der genoemde raaklijn $A_n B_n$ valt.

p. 336, r. 8 v. b. staat: van a_n; lees: van α_n.
r. 9 v. b. staat: in a_n; lees: in α_n.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer P. EHRENFEST: „*Een paradox in de theorie der* BROWN'*sche beweging.*"

(Mede aangeboden door den Heer H. KAMERLINGH ONNES).

§ 1. Stel, dat in een vloeistof een kleine bol zweeft. Stel voorts, dat men zijn BROWN'sche beweging waarneemt en let op een oogenblik, waarop de bol een betrekkelijk groote snelheid heeft, b.v. naar boven. *Mag men verwachten, dat de omringende vloeistof zich „meebeweegt"?*

De Heer J. D. VAN DER WAALS Jr. en Mejuffrouw A. SNETHLAGE hebben voor korten tijd aangetoond:[1] 1°. hoe het beantwoorden van deze vraag samenhangt met de door EINSTEIN gegeven theorie der BROWN'sche beweging,

2°. dat uit de statistische theorie der moleculaire beweging volgt, dat *zulk een zich meebewegen van de omringende vloeistof niet plaats heeft*. Ze leert toch, dat bij *gegeven plaats en snelheid van den zwevenden bol* en bij gegeven ligging der omringende vloeistofdeeltjes, *tegengesteld gelijke snelheden dier deeltjes* nog steeds even waarschijnlijk zijn.

De schrijvers wijzen er al op, dat deze uitkomst eenigszins paradoxaal is en wijden er daarom een uitvoerige bespreking aan.

In het volgende zullen wij de paradox nog meer toespitsen, doordat wij analoge vragen voor een tot het uiterste vereenvoudigd model bespreken. Daarbij zal duidelijk voor den dag komen, dat twee dicht aaneengekoppelde materieele punten m_1 en m_2, die in ons model voorkomen, aan den eenen kant (in den boven aangegeven zin) van elkander onafhankelijke snelheden bezitten en aan den anderen kant toch (in overeenstemming met de nauwe koppeling) elkander op hun weg vergezellen.

§ 2. Wij beschouwen twee materieele deeltjes met massa's m_1 en m_2 en met de volgende eigenschappen:

1°. Beide zijn kinematisch gedwongen langs de X-as te glijden.

2°. Zij zijn door een krachtveld zoo aan elkander gebonden, dat hun afstand nooit grooter kan worden dan D[2]), waarbij D zeer

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 24 (1916) p. 1272.

[2]) Bij voorbeeld zij m_1 een omhulsel, waarin m_2 besloten blijft.

klein moge zijn tegenover de wegen, die de beide punten in den loop van den tijd langs de X-as afleggen:

$$|x_2 - x_1| \leq D \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

3°. Dit paar punten moge zich in een oneindig uitgestrekte gasmassa bevinden, die zich in moleculair-statistischen zin in warmte-evenwicht bevindt. Hare moleculen botsen zoowel tegen m_1 als tegen m_2.

Stellen wij tegenover dit paar punten het overeenkomstige canonische ensemble, dan geeft:

$$const.\; e^{-\frac{2\Phi(x_1,x_2)+m_1u_1^2+m_2u_2^2}{2kT}}\, dx_1 dx_2 du_1 du_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

(x_1, x_2, u_1 en u_2 zijn coördinaten en snelheden der twee deeltjes, $\Phi(x_1, x_2)$ de potentieele energie van de kracht, die ze koppelt) het aantal individuën van het ensemble, waarbij x_1, x_2, u_1 en u_2 tusschen gegeven oneindig dicht bijeenliggende grenzen liggen. Bij *gegeven* waarden van x_1, x_2 en in 't bijzonder ook van u_1 levert (2) voor tegengesteld gelijke waarden van u_2 evenveel individuën in het ensemble op (*tegengesteld gelijke waarden van* u_2 *zijn nog „even waarschijnlijk”*, u_2 is van u_1 *„onafhankelijk”*). Aan den anderen kant zal men toegeven, dat dank zij de Brown'sche beweging de punten m_1, m_2 in den loop van den tijd groote stukken der X-as afleggen en *elkander* wegens de ongelijkheid (1) op dezen weg *begeleiden*. Daarmede is de aan het einde van § 1 genoemde paradox gesteld.

§ 3. Laten wij eerst de moleculair-statistische zijde der vraag uitschakelen en de volgende *zuiver kinematische* vraag formuleeren. Men leide de twee punten m_1 en m_2 een langen tijd Θ op willekeurige wijze langs de x-as, maar zoo, dat:

a. de ongelijkheid (1) steeds vervuld blijft,

b. de afstand tusschen eindstand en beginstand van het paar punten groot is vergeleken met D. Er is dus voor gezorgd, dat m_2 het punt m_1 — afgezien van de kleine speelruimte D — op zijn tocht begeleidt. Wij vragen: Volgt uit deze gemeenschappelijkheid der beweging, dat zeker het tijdgemiddelde:

$$\overline{u_1 u_2} = \frac{1}{\Theta}\int_0^{\Theta} dt\, u_1\, u_2 > 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

zal zijn, of kan de integraal eventueel ook nul of zelfs negatief zijn?

De integraal (3) is een zeer natuurlijke maat ervoor, in hoeverre de beide punten meer in dezelfde dan in tegengestelde richting bewegen. Daarom zal men allicht geneigd zijn te gelooven, dat bij

de juist beschreven beweging van het paar punten m_1, m_2 aan de ongelijkheid (3) steeds voldaan moet zijn.

Dat is echter niet het geval. Het is voldoende, een voorbeeld aan te geven, waarbij de integraal negatief uitvalt. In de nevenstaande figuur stellen de beide zigzaglijnen het x, t-diagram der twee punten

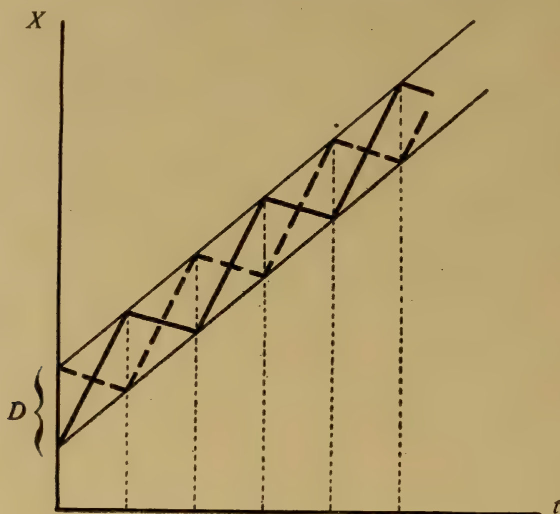


Fig. 1.

m_1, m_2 voor. Men ziet, dat aan de bovengenoemde voorwaarden a en b voldaan is en dat desondanks voortdurend u_1 en u_2 verschillend teeken hebben en de integraal (3) dus *negatief* uitvalt.

§ 4. Nu is:

$$4\,\overline{u_1 u_2} = \overline{(u_1 + u_2)_2} - \overline{(u_1 - u_2)^2}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Het teeken van $\overline{u_1 u_2}$ hangt dus ervan af, welke der beide termen rechts het grootst is.

In het geval, dat de bewegingen van het paar punten m_1, m_2 *aan het aequipartitietheorema voldoen, is* $\overline{u_1 u_2}$ *juist gelijk nul.* (Zie het aanhangsel].

Het nu gezegde is voldoende om in te zien, dat een beweging van het paar punten mogelijk is, waarbij zij, steeds dicht bijeen blijvende, groote afstanden doorloopen, terwijl daarbij toch op elk oogenblik de snelheid u_2 van u_1 „onafhankelijk" is. De in §§ 1 en 2 besproken tegenspraak blijkt dus schijnbaar te zijn. *Daarom zal men er ook geen bezwaar meer in moeten zien, dat* EINSTEIN *aanneemt, dat het zwevende bolletje bij zijn* BROWN'*sche beweging op dezelfde wijze als bij eene systematische beweging* (*onder den invloed van eene constante kracht*) *de omringende vloeistof medesleept.*

§ 5. Het *positieve* bewijs, dat de aanname van EINSTEIN ook inderdaad uit de grondslagen der statistische mechanica volgt stuit daartegen op de volgende moeilijkheid: Eisch, dat (om bij ons voorbeeld te blijven) aan de ongelijkheid $u_{10} < u_1 < u_{10} + \varepsilon$.

1°. voldaan is op het oogenblik t_0;

2°. ook reeds gedurende het interval $t_0 - r$ tot t_0 voldaan was en vraag, wat men dan over het voorkomen van verschillende waarden van u_2 zeggen kan. De eisch 1°. licht uit het canonische ensemble een gemakkelijk te bepalen onderensemble M_1, binnen hetwelk u_2 gelijke en tegengestelde waarden even dikwijls bezit (dus voor u_1 „onafhankelijk" is). De eisch 2°. licht uit genoemd onder-ensemble M_1 wederom een nauwer begrensd onder-ensemble M_{12}, waarvan echter de bepaling op nauwelijks te overwinnen moeilijkheden stuit. En toch zou men dit moeten kunnen bepalen om vast te stellen of daarin de verdeeling der waarden van u_2 met de aanname van EINSTEIN overeenkomt.

AANHANGSEL.

Stel:

$$\frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{M} = q_1 \quad , \quad \frac{m_1 x_1 - m_2 x_2}{M} = q_2 \quad , \quad m_1 + m_2 = M ,$$

$$\frac{dx_1}{dt} = u_1 \quad , \quad \frac{dx_2}{dt} = u_2 ,$$

$$u_1 = \frac{M}{2m_1}(\dot{q}_1 + \dot{q}_2) \quad , \quad u_2 = \frac{M}{2m_2}(\dot{q}_1 - \dot{q}_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\alpha)$$

Dan is:

$$\tfrac{1}{2}(m_1 u_1^2 + m_2 u_2^2) = \frac{M^2}{8m_1 m_2}\{\dot{q}_1^2 M + \dot{q}_2^2 M + 2\,\dot{q}_1 \dot{q}_2 (m_2 - m_1)\}.$$

Laten p_1, p_2 de bij de coördinaten q_1, q_2 behoorende momenten zijn, dan is:

$$\dot{q}_1 p_1 = \frac{M^2}{4m_1 m_2}\{M\dot{q}_1^2 + (m_2 - m_1)\,\dot{q}_1 \dot{q}_2\} , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\beta)$$

$$\dot{q}_2 p_2 = \frac{M}{4m_1 m_2}\{M\dot{q}_2^2 + (m_2 - m_1)\,\dot{q}_1 \dot{q}_2\} , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\gamma)$$

en wegens het aequipartitietheorema zijn de tijdgemiddelden van (β) en (γ) beide gelijk aan kT, dus hun verschil:

$$\frac{M^3}{4m_1 m_2}\{\overline{\dot{q}_1^2 \quad \dot{q}_2^2}\} = 0 \, . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\delta)$$

Aan den anderen kant is wegens (α):

$$\overline{u_1 u_2} = \frac{M^2}{4m_1 m_2}\overline{(\dot{q}_1^2 - \dot{q}_2^2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\varepsilon)$$

(δ) en (ε) geven samen: $\overline{u_1 u_2} = 0$ (w.t.b.w.).

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt een mededeeling aan: *„Over de wisselingen der intensiteit in het buigingsbeeld van een groot aantal onregelmatig verspreide openingen"*

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt een mededeeling aan: *„Over de diffractieverschijnselen bij een groot aantal onregelmatig verstrooide openingen of lichaampjes, naar aanleiding van proeven van den Heer* W. J. DE HAAS".

(Deze beide mededeelingen worden in het volgend Zittingsverslag opgenomen).

Ter uitgave in de Werken der Akademie wordt door den Heer L. BOLK, namens den Heer J. A. BARGE, aangeboden het manuscript van diens verhandeling: *„Probleme im Cranio Vertebralgebiet"*.

De Voorzitter stelt het manuscript ter beoordeeling in handen van de Heeren L. BOLK en J. BOEKE met verzoek in een volgende vergadering daarover verslag uit te brengen.

Voor de bibliotheek wordt ten geschenke aangeboden:

1. door den Heer G. VAN RIJNBERK een exemplaar van *„Bijdrage tot de biologie uit het Physiologisch Laboratorium der Universiteit van Amsterdam."* Deel V. (1915—1916).

2. door den Heer W. H. JULIUS een exemplaar van de dissertatie van den Heer B. J. VAN DER PLAATS GZN.: *„Dispersielijnen"*.

3. door den Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN een exemplaar van de dissertatie van den Heer C. DE JONG: *„Onderzoekingen omtrent de praecessiekonstante en de stelselmatige eigenbewegingen der sterren."*

De vergadering wordt gesloten.

(13 December 1917)

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING VAN ZATERDAG 27 OCTOBER 1917.

DEEL XXVI.

N°. 4.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen is eene, bij renvooi van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 23 October 1917 N°. 2470 Afd. K.W., met verzoek om bericht en raad aan de Afdeeling doorgezonden missive van Zijne Exc. den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel dd. 12 October 1917 N°. 25302, 2e Afdeeling, betreffende een door de firma MARTINUS NIJHOFF, boekhandelaar-uitgever te 's-Gravenhage, tot dien Minister gericht request om van 's Rijkswege finantieel gesteund te worden bij eene voorgenomen uitgave van het plaatwerk „*Ornithologia Neerlandica*", waarvan, ter kennisneming, reproducties van eenige platen en proeven van den tekst zijn bijgevoegd.

De Voorzitter stelt deze stukken in handen van de Heeren MAX WEBER en J. F. VAN BEMMELEN met verzoek in de volgende vergadering hieromtrent te prae-adviseeren en, in overeenstemming daarmede, het antwoord op te stellen dat de Afdeeling den Minister van Binnenlansche Zaken zal kunnen geven.

Anatomie. — De Heer J. BOEKE brengt, mede namens den Heer L. BOLK, rapport uit over de verhandeling van Dr. J. A. BARGE: „*Probleme im Cranio-vertebralgebiet.*"

In de door den Voorzitter in onze handen gestelde Verhandeling van Dr. BARGE: „Probleme im Cranio-vertebralgebiet" gaat de schrijver in de eerste plaats uit van twee problemen, dat van de metamerie van den schedel en dat van de zoogenaamde „Neugliederung der Wirbelsäule". Door deze twee problemen met elkaar in verband te brengen, wordt het mogelijk, de veranderingen, die zich in het gebied van den overgang van schedel en wervelkolom in de ontwikkeling en in de phylogenie hebben afgespeeld, van uit een nieuw en vruchtbaar gezichtspunt te bezien. Op zichzelf is dit reeds een groote verdienste dezer verhandeling, en al brengt nu het eerste deel van de verhandeling, waarin aan de hand van een groote collectie schapen-embryonen van verschillenden ouderdom de vraag naar de beteekenis van de cranio-vertebraalgrens in de ontogenetische ontwikkeling nauwkeurig wordt bestudeerd, uit den aard der zaak geen nieuwe gegevens, door de ligging van die grens in verband te brengen met het probleem van de omvorming van de wervelkolom, d. w. z. met het feit, dat de segmentatie van het asskelet alterneert met de oorspronkelijke segmentatie van het mesoderm, verkrijgt de eindconclusie, waartoe de schrijver in dit eerste deel is gekomen, nl. dat de craniovertebraalgrens intersegmentaal gelegen is, een belangrijke beteekenis. Want daardoor toont de schrijver ons

dan aan, dat er op die cranio-vertebraalgrens een weefselzône, een half segment, door hem als cranio-vertebrale sclerotoomhelft bestempeld, als 't ware overblijft, dat door zijn beenvormende kracht aanleiding geven kan tot het ontstaan van verschillende skeletvormingen in het craniovertebrale gebied, die tot dusverre als op zichzelf staande variaties waren beschreven, doch die nu door den schrijver van uit een enkel gezichtspunt kunnen worden beschouwd en met elkaar in genetisch verband gebracht. Dit alles wordt door den schrijver duidelijk uiteengezet en goed geargumenteerd, en door een groot aantal goed gekozen afbeeldingen geillustreerd.

In het tweede en derde gedeelte van de verhandeling wordt dan door den schrijver aangetoond, hoe men de verschillende variaties, die de atlas, de bovenste halswervel, aanbiedt, en die aan het zeer groote materiaal dat hem ten dienste stond (meer dan 3300 stuks) statistisch konden worden bewerkt, van uit dit gezichtspunt op ongedwongen wijze kan verklaren en met elkaar in verband brengen. Ook dit wordt nauwkeurig nagegaan, en ook hier weer treft ons de groote literatuurkennis en de helderheid, waarmede de schrijver de verschillende problemen behandelt.

In het derde deel der verhandeling wordt de vraag van den zoogenaamden pro-atlas, het door ALBRECHT opgestelde begrip van den oorspronkelijk voor den atlas gelegen wervel, die in de phylogenetische ontwikkeling verloren is gegaan, en de daaruit in de literatuur getrokken conclusies, aan een scherpe kritiek onderworpen, worden de verschillende wijzigingen, die deze vraag in den loop der tijden heeft ondergaan, beschreven en geschift en de vraag tot hare juiste verhoudingen teruggebracht, waarna ten slotte ook wat deze vraag betreft, de door den schrijver in het eerste deel der verhandeling opgestelde theorie een ongedwongen verklaring blijkt te kunnen geven.

Het Duitsch, waarin de verhandeling is geschreven, is niet altijd even onberispelijk en de schrijver zal goed doen, hieraan bij het drukken terdege zijn aandacht te wijden, en een aantal der teekeningen zal, naar wij vreezen, nog wel eenige bezwaren bij de reproductie als tekstfiguren opleveren, maar toch meenen wij op grond van de vele bovengenoemde goede hoedanigheden de verhandeling van Dr. BARGE waardig te mogen keuren, in de verhandelingen der Akademie te worden opgenomen.

Amsterdam—Leiden, 24 October 1917. L. BOLK.
J. BOEKE.

De vergadering hecht hare goedkeuring aan de conclusie van het rapport, strekkende tot uitgave der verhandeling in de Werken der Akademie. Aan den Heer BARGE zal van dit besluit bericht gegeven worden.

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt een mededeeling aan over: *„Caesiumion en hartswerking"*.

Reeds jaren geleden is door S. RINGER [1]) bij zijne studie over de samenstelling van kunstmatige circulatie-vloeistoffen vastgesteld geworden, dat het geisoleerde kikvorschhart eenigen tijd kan blijven voortkloppen, indien een isosmotische, zwak alcalisch gemaakte en van de vereischte calcium-hoeveelheid voorziene chloornatrium-oplossing, inplaats van met kaliumchloride, met caesiumchloride wordt aangevuld. De vervanging van het kalium- door het caesium-zout geschiedde in aequimoleculaire hoeveelheid. Herhaling van deze proef gaf ons in den winter geen positieven uitslag, maar toen wij dit jaar bespeurden, dat het hart der zomerkikvorschen met kleiner doses kaliumchloride genoegen neemt dan dat der winterkikvorschen, hebben wij S. RINGER's caesiumproef herhaald [2]). Nadat het vroeger gebruikelijke calciumgehalte (200 mgr. $CaCl_2$ per Liter) tot 250 mgr. droog chloorcalcium (zonder kristalwater) was verhoogd, bleek het mogelijk de zomerharten met een geschikte hoeveelheid caesium-chloride gedurende onbepaalden tijd kloppende te houden. In het algemeen kan men zeggen, dat de dosis caesium met die van kalium en rubidium voor een bepaald hart op en neer gaat. De minimum-dosis, die een gekroneckerd kikvorschhart in zijn Ringersche vloeistof behoeft, is voor kaliumchloride het kleinst, dan volgt waarschijnlijk rubidium en een klein weinig grooter moet de dosis van caesiumchloride, alles naar gewicht, genomen worden. Moleculair kunnen de doseeringen derhalve vrijwel gelijk geacht worden. De toxische dosis is een veelvoud, maar ook wij vonden bevestigd, dat, terwijl ('s zomers) de dubbele kaliumdosis meestal reeds giftig blijkt, de caesium-dosis veelvuldig vele malen de miniumdosis, waarbij het hart klopt, mag bedragen. Iets boven de minimumdosis ligt de optimum-hoeveelheid. In de maanden Sept.-October was dit ± 40 mgr. CsCl per Liter kaliumlooze Ringersche vloeistof.

---

[1]) SYDNEY RINGER, Journal of Physiology. Vol. 4, p. 370.

[2]) Aanleiding hiertoe bestond nog bijzonder wegens eene vraag mij door Dr. C. E. BÜCHNER, te Amsterdam, in een briefwisseling voorgelegd, n.l. deze of soms biologisch de radioactiviteit van caesium zou kunnen worden aangetoond, die reeds dikwijls van physische zijde op grond van verwantschap van dit element met kalium en rubidium was vermoed.

Toen dit gegeven in zeer talrijke gevallen was vastgesteld [1]), heb ik mij afgevraagd of kalium-, rubidium-, caesium-chloride promiscue te gebruiken zijn. Het antwoord luidde bevestigend. Men kan van de eene vloeistof terstond tot de andere overgaan, mits de dosis overigens doelmatig gekozen is. Het is dus geheel overbodig een doorstrooming met een oplossing, waarin enkel 7 gram NaCl, 200 mgr. $NaHCO_3$, 250 mgr. $CaCl_2$ per Liter zuiver water, tusschen te schuiven. Daarentegen is het niet geoorloofd, wil men het hart kloppende houden, zonder tusschenschuiving te werk te gaan, wanneer men de aanvankelijk caesiumhoudende vloeistof door een uraanhoudende of een thoriumhoudende wil vervangen. Wanneer het hart nog caesium bevat, komt het bij doorstrooming met een overigens doeltreffende uraan- of thorium-vloeistof tot stilstand. Onderstaande figuren geven dit voorval weer.

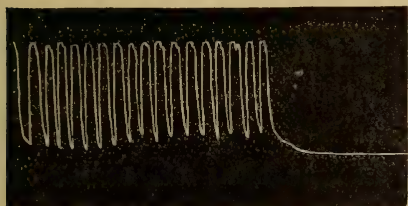


Fig. 1.

Een kikvorschhart, doorstroomd met een caesium-vloeistof (40 mgr. CaCl per Liter kaliumvrije Ringersche oplossing) en krachtig kloppend, wordt plotseling, op het oogenblik, dat in de figuur de curve een aanvang neemt, met een versch-bereide thoriumoplossing (20 mgr. $Th(NO^3)^4$ per Liter kaliumvrije Ringersche oplossing) in aanraking gebracht. Het hart staat na 3 minuten in volslagen verslapping stil. Na nogmaals 25 min. geraakt het even plotseling in tonus en begint een reeks volkomen regelmatige kloppingen. Dit gedrag is gemakkelijk te verklaren. Op het caesiumkloppen volgt het caesium-thoriumevenwicht, dat het hart tot rust brengt en ten slotte komt een nieuw kloppen, van thorium afhankelijk.

Men zal zich herinneren [2]), dat juist dezelfde verhouding vroeger bij de vervanging van kalium of rubidium door uranium of thorium aangetroffen is. Ook toen konden kalium- en rubidium-zouten promiscue worden gebruikt, ja zelfs vermengd worden en evenzoo was dit het geval met uranium- en thoriumzouten onderling. Evenwel een kalium- of rubidiumzout eenerzijds en een uranium- of thoriumzout anderzijds bleken in antagonisme te staan. De gunstige werking, die elk der zouten *op zich zelf* kan uitoefenen, wordt door *gelijktijdige aanwezigheid* van een zout der andere rubriek te niet gedaan.

[1]) Ik had mij daarbij in de nauwgezette hulp van den adsistent DE LIND VAN WIJNGAARDEN te verheugen.

[2]) H. ZWAARDEMAKER, Zittingsverslag van 24 Febr. 1917, Deel 25, p. 1096 (Proc. Vol. 19, p. 1043).

De beide werkingen houden elkaar in evenwicht, zoodat het is alsof zij niet bestaan en het hart in denzelfden toestand komt te verkeeren, waarin het zou zijn, wanneer het zonder het natuurlijke diffusibele kalium in de circulatievloeistof aan zich zelf zou zijn overgelaten. Het is dan tot een stilstand gedoemd, waaruit het spontaan niet ontwaakt en waaruit het, in den eersten tijd althans, tot normale kloppingen kan worden teruggebracht door een geschikte hoeveelheid van een der radioactieve zouten, hetzij een van de eene of van de andere rubriek, als overmaat toe te voegen. In zulke evenwichten blijkt nu het caesium geplaatst te moeten worden aan de zijde der lichte metalen. Kalium, rubidium en caesium vormen dus biologisch gesproken de eene rubriek, uranium en thorium de andere.

In dezen gedachtengang was het gewenscht na te gaan of het onder caesium-invloed kloppend hart voor electrische prikkels toegankelijk blijft, zooals het geval is met het kalium- en het rubidium-hart. Het bleek zoo te zijn. Op een geschikten inductieprikkel volgt een extrasystole. Bij de geheel afzonderlijk genomen kamer ontbreekt echter de compensatorische pauze. Klaarblijkelijk klopt het praeparaat op zuiver ventriculaire automatie, die aan de distale zijde van de atrioventriculairgrens haar oorsprong heeft en het gedraagt zich derhalve als de sinus venosus, wat den rhythmus na extrasystole betreft.

Ook in zijn verhouding tot de extrasystolen gelijkt het caesium dus op het kalium, en moet in tegenstelling worden gebracht tot het uranium, dat de electrische extrasystolen uitsluit [1]).

In een vorige mededeeling [2]) heb ik aangetoond, dat de kalium- (resp. rubidium-) uraan- (resp. thorium-) evenwichten door de toevoeging van fluoresceïne op opmerkelijke wijze verschoven worden. Deze stof sensibiliseert het hart voor den invloed van uranium of thorium meer, dan voor dien van kalium of rubidium. Daarom geraakt een door juist antagonisme van licht en zwaar metaal tot stilstand gebracht hart terstond weer in kloppen, wanneer men aan het mengsel 100 mgr. fluoresceïne per Liter toevoegt. De invloed op kalium (resp. rubidium) is dus gering, die op uranium groot. Caesium staat ook hier aan den kant van het kalium. Fluoresceïne heeft onbeduidenden invloed op een hart, dat onder subminimale caesiumdoses in groepen klopt.

Uit het bovenstaande laat zich afleiden, dat, biologisch gesproken, caesium in elk geval op één lijn moet worden gesteld met kalium

---

[1]) H. Zwaardemaker, Zitt.versl. 1. 26 Mei 1917 Deel 26.

[2]) H. Zwaardemaker, Zitt.versl. van Sept. 1917 Deel 26 p. 555.

en rubidium, en dat het — dit is nieuw — antagonistisch is met uranium en thorium. Gesteld derhalve, dat er in de natuur caesium-dieren zouden voorkomen, gelijk er nu allerwege kalium-dieren bestaan, dan mag men aannemen, dat zij zich tegenover radioactiviteit en electriciteit op dezelfde wijze zouden verhouden als het nu bekende, normale dier. En feitelijk is dit, wat het caesiumhart betreft, ook zoo. Mesothoriumbestraling levert geen merkbaar effect. Dat niet geheel alzijdige poloniumbestraling wijziging zou kunnen brengen is niet te verwachten, daar het orgaan in een pericardium is gehuld, dat het indringen der α-deeltjes grootendeels belet. Daarom heb ik dit niet beproefd. Intusschen emanatie-doorstrooming kan als toets dienen.

Gaat men hiertoe over, dan blijkt terstond de tegenstelling tusschen de caesium-ionen en de niton-atomen, die de radiumemanatie aanvoert. Wanneer beide, in onmiddellijk op elkaar volgende doorstroomingen, in passende hoeveelheid aan de oppervlakte der hartspiercellen worden gebracht, misschien gelegenheid vinden er in binnen te dringen, dan zal aanwezigheid elk op zichzelf het voortkloppen waarborgen, maar dezelfde hoeveelheden gelijktijdig voorhanden na een kort tijdperk van afwachten stilstand teweeg brengen. Laat men b.v. eerst een voedingsvloeistof, waarin 40 à 80 mgr. caesiumchloride per Liter, passeeren en terstond er op een met 150 Mache-eenheden per Liter, dan maken de krachtige caesiumkloppingen eerst voor geleidelijk invallende rust en daarna voor emanatiekloppingen plaats. De laatste zijn echter minder omvangrijk, vermoedelijk daar de calciumdosis der vloeistof geen tegenwicht vindt in de niton-dosis, (ontbrekende tonus-balanceering).

Voor zoover wij weten, ligt het kenmerkende der niton-atomen in de lading, die zij uitzenden. Althans moet dit het onmiddellijk kenmerkende zijn, want de omvormingsproducten, die de overal geadsorbeerde atomen der opgeloste emanatie gedurende de eerstvolgende vier dagen en later, steeds verminderend, zullen voortbrengen, kunnen in de kortdurende proef, die wij beschreven, ternauwernood een rol spelen. Hieruit mag men besluiten, dat dan ook het caesium een lading, doch van tegengesteld teeken zal voortbrengen en dat het ontdekte antagonisme tusschen caesium en emanatie op dit verschil in teeken moet berusten. [1]) Ook in dit opzicht alzoo zou het caesium naast zijne homologen, rubidium en kalium, komen te staan,

[1]) Ook een wederkeerige adsorptieverdringing, zóó, dat het eene metaal het ander van de oppervlakte der hartspiercellen wegdringt, zou vlak bij de drempels der beide werkingen het antagonisme kunnen toelichten, vooropgesteld dat beide ionen dan beneden hunnen drempel komen. Maar wij hebben van emanatie (en

die eveneens geladen deeltjes van een teeken tegengesteld aan dat, wat de nitonatomen meedeelen, uitzenden. Zooals RUTHERFORD [1]) opmerkt, is het waarschijnlijk, dat kalium weinige, doch zeer doordringende β-stralen uitzendt en rubidium daarentegen meer talrijke, weinig doordringende. Men wordt op die wijze tot het vermoeden gevoerd, dat misschien caesium nog talrijker, maar uiterst gemakkelijk absorbeerbare β-stralen zal verspreiden, waardoor het eenerzijds begrijpelijk wordt, dat in de doorstroomingsvloeistoffen ongeveer dezelfde caesium- als rubidiumdosis, vereischt wordt, terwijl anderzijds de physische demonstratie dezer straling nog niet gelukt is. Alleen de zeer oppervlakkig gelegen atomen uit een caesiumpraeparaat zullen in staat zijn eenige werking (chemische? of ioniseerende?) uit te oefenen.

Het onderzoek met emanatie leidde ons vanzelf tot een onderzoek met radiumoplossing. De α-stralen van het radium oefenen, dank zij hun volkomen geabsorbeerd worden in de onmiddellijke nabijheid een geweldige werking. Vandaar ook, dat men er slechts weinige van heeft te nemen om het restaureerend effect op het doorstroomde kikvorschhart te verkrijgen; 3 micro-mgr. radium per Liter doorstroomings-vloeistof zijn reeds voldoende. Laat men dus een op 80 mgr. caesiumchloride kloppend kikvorschhart op een gegeven oogenblik plotseling in zijne lacunen deze oligodynamische radiumdosis (of het dubbele) ontmoeten, dan zal na eenig tijdperk van afwachten, juist als in het geval van de emanatie, stilstand intreden. Later komen weer regelmatige kloppingen, ditmaal — nadat het caesium is verdreven — op radiuminwerking berustend. Door op zulk een moment weer caesium toe te laten gelukte het ons opnieuw stilstand en — na verdrijving van het radium — ten slotte weer krachtige caesiumkloppingen te voorschijn te roepen.

Onderstaande figuren geven het verschijnsel te zien. De eerste figuur (fig. 2) heeft betrekking op een proef, waarbij het caesiumkloppen door radium wordt teniet gedaan en hoe daarna, na den stilstand, wanneer het caesium in het hart geheel voor radium heeft plaats gemaakt, het weer tot even normaal radiumkloppen komt. 1 cM. van de abscis beantwoordt aan een tijdsverloop van 1 min. De curve is genomen uit een doorloopende graphiek, waarin afwisselend, door omruilen van flesschen, caesium- en radium-pulsaties ter registratie

---

later van radium) opzettelijk meer dan den drempel genomen. Dan echter laat de adsorptieverklaring in den steek, gelijk zij het trouwens ook doet voor het antagonisme straling—uraan, waarmee ons verschijnsel volslagen analogie vertoont.

[1]) RUTHERFORD in MARX's Hdb. der Radiologie, Bd. 2, S. 530.

zijn gebracht, telkens gescheiden door evenwichtsstukken zonder pulsaties.

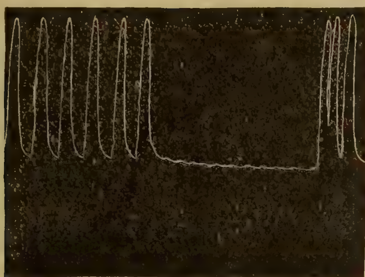


Fig. 2.

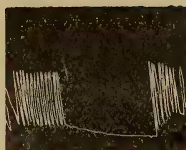


Fig. 3.

De tweede curve is in eene andere proef opgenomen op een registreerblad, dat zich met een snelheid van $\frac{1}{6}$ cM. per minuut voortbewoog. Het uit de graphiek gesneden stuk betreft een caesium-stilstand na radium, gevolgd door caesiumkloppen. De overgangen hebben in de beide afgebeelde gevallen per krisin plaats.

Conclusies.

1°. Zoowel de lichte radioactieve metalen, benevens het verwante caesium, als de zware radioactieve metalen uranium, thorium, niton en radium, onderhouden het kloppen van het geïsoleerde kikvorschhart (kamer, kloppend op eigen automatie).

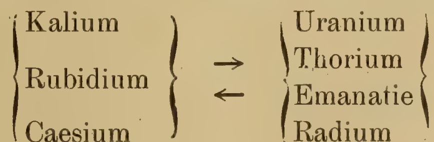
Doelmatige doses zijn voor zomerkikvorschen

van	kaliumchloride	30 à 50 mgr. per Liter	(min. 20 à 25 mgr.)
,,	rubidiumchloride	40 à 80 ,, ,, ,,	(,, ± 30 ,,)
,,	caesiumchloride	40 à 80 ,, ,, ,,	(,, ± 30 ,,)
,,	uranylnitraat of acetaat	1 à 6 ,, ,, ,,	(,, ± 0,7 ,,)
,,	thoriumnitraat	2 à 10 ,, ,, ,,	

,, emanatie minder dan 100 Mache-eenheden

,, radiumzout minder dan 3 millioenste-mgr. per Liter.

2°. Er bestaat een biologisch antagorisme tusschen



3°. Caesium zendt naar alle waarschijnlijkheid β-stralen uit van zeer geringe doordringbaarheid, waaraan het zijn met kalium en rubidium overeenstemmende werking dankt.

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan over: „*In-, mono- en divariante evenwichten*". XVIII.

Evenwichten van n komponenten in n phasen bij constante temperatuur.

Bij de beschouwingen in de vorige mededeeling XVII hebben wij de temperatuur bij constanten druk veranderd; wij zullen thans den druk veranderen, terwijl de temperatuur constant blijft. Wij vinden dan overeenkomstige eigenschappen als in de vorige mededeeling, b.v.

„In een evenwicht van n komponenten in n phasen is bij constante T de druk maximum of minimum, als er tusschen de phasen eene phasenreactie kan optreden."

„Is bij constante T de druk op de keerlijn een maximum (minimum), dan gaan van uit deze keerlijn twee bladen van het veld naar lagere (hoogere) drukken en geen enkel blad naar hoogere (lagere) drukken." Men ziet dat de fig. 2 [XVI], 4 [XVI] en 7 [XVI] hiermede in overeenstemming zijn.

Wij noemen het evenwicht E, dat bij den maximum- of minimumdruk P_R optreedt, weer E_R en de beide evenwichten, die bij $P_R + \Delta P$ [$\Delta P > 0$ als P_R een minimum, $\Delta P < 0$ als P_R een maximum is] optreden, weer E' en E''. Voor de ligging dezer drie evenwichten ten opzichte van elkaar gelden nu weer de regels a, b en c, die in de vorige mededeeling zijn afgeleid.

Om te onderzoeken of de druk een maximum of minimum is, kunnen wij weer formule 15 [XVII] gebruiken; deze wordt thans:

$$\Sigma(\lambda V) \,.\, \Delta P = \tfrac{1}{2}\, \Sigma(\lambda d^2 Z) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Hierin is:

$$\Sigma(\lambda V) = \lambda_1 V_1 + \lambda_2 V_2 + \ldots + \lambda_n V_n$$

dus de volumeverandering, die bij de reactie:

$$\lambda_1 F_1 + \lambda_2 F_2 + \ldots + \lambda_n F_n = 0$$

optreedt. Evenals in de vorige verhandeling kunnen wij ook thans deze formule (1) op bijzondere gevallen toepassen.

Evenwichten van n komponenten in n phasen, waartusschen eene phasenreactie kan optreden, bij veranderlijke T en P. De keerlijn E_R.

Voor het evenwicht $E = F_1 + F_2 \ldots + F_n$ gelden de vergelijkingen (2) [XVII] en (3) [XVII]. Gaat het evenwicht E in een evenwicht

E_R over, dan moeten $x_1\, y_1 \ldots x_2\, y_2 \ldots$ enz. ook voldoen aan (13) [XVII]. Uit deze laatste vergelijkingen, die wij hier onder (2) nog eens vermelden:

$$\left.\begin{array}{l} \lambda_1 + \lambda_2 + \ldots\ldots + \lambda_n = 0 \\ \lambda_1\, x_1 + \lambda_2\, x_2 + \ldots + \lambda_n\, x_n = 0 \\ \lambda_1\, y_1 + \lambda_2\, y_2 + \ldots + \lambda_n\, y_n = 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

volgt eene enkele betrekking tusschen de veranderlijken $x_1\, y_1 \ldots x_2\, y_2 \ldots$; wij kunnen deze betrekking vinden door $\lambda_1 \ldots \lambda_n$ uit (2) te elimineeren. Wij zullen deze uit (2) voortvloeiende betrekking, die wij ook in den vorm van een determinant kunnen schrijven, vergelijking (2) noemen.

Wij hebben nu $n^2 + 1$ vergelijkingen en $n^2 + 2$ veranderlijken; het evenwicht E_R is dus monovariant; in het P, T-diagram wordt het dus voorgesteld door eene kurve, b.v. kurve ef in fig. 2 (XVI) en fig. 4 (XVI).

Uit (2) [XVII] volgen nu de n verg. (7) [XVII], deze zijn van den vorm:

$$\left.\begin{array}{l} -\, V_1 \Delta P + H_1 \Delta T + x_1\, [d(x)_1 + \ldots] + y_1\, [d(y)_1 + \ldots] + \ldots \\ \qquad \ldots + \tfrac{1}{2}\, d^2 Z_1 + \tfrac{1}{3}\, d^3 Z_1 + \ldots = -\, \Delta K \end{array}\right\} \quad (3)$$

Uit (3) [XVII] volgen de $n(n-1)$ vergelijkingen (8) [XVII]; deze zijn van den vorm:

$$\left.\begin{array}{l} d(x)_1 + \tfrac{1}{2}\, d^2(x)_1 + \ldots = d(x)_2 + \tfrac{1}{2}\, d^2(x)_2 + \ldots = \ldots = \Delta K_x \\ d(y)_1 + \tfrac{1}{2}\, d^2(y)_1 + \ldots = d(y)_2 + \tfrac{1}{2}\, d^2(y)_2 + \ldots = \ldots = \Delta K_y \end{array}\right\} \quad (4)$$

enz. Differentieert men de uit (2) volgende vergelijking, dan krijgt men nog eene betrekking tusschen $\Delta x_1\, \Delta y_1 \ldots \Delta x_2\, \Delta y_2 \ldots$

Voor ons doel kunnen wij deze op de volgende wijze vinden. Uit (2) volgt nl.:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2 + \ldots + \Delta\lambda_n = 0 \\ x_1\, \Delta\lambda_1 + x_2\, \Delta\lambda_2 + \ldots + x_n\, \Delta\lambda_n + \lambda_1\, \Delta x_1 + \ldots + \lambda_n\, \Delta x_n = 0 \\ y_1\, \Delta\lambda_1 + y_2\, \Delta\lambda_2 + \ldots + y_n\, \Delta\lambda_n + \lambda_1\, \Delta y_1 + \ldots + \lambda_n\, \Delta y_n = 0 \end{array}\right\} \ . \ (5)$$

enz. Daar tusschen $x_1\, y_1 \ldots$ betrekking (2) bestaat, zoo kunnen wij $\Delta\lambda_1 \ldots \Delta\lambda_n$ uit (5) elimineeren. Wij tellen daartoe de n vergelijkingen (5) samen, na de 1e met μ_1, de 2e met μ_2, enz. vermenigvuldigd te hebben. Men kan nu stellen:

$$\left.\begin{array}{l} \mu_1 + \mu_2\, x_1 + \mu_3\, y_1 + \ldots = 0 \\ \mu_1 + \mu_2\, x_2 + \mu_3\, y_2 + \ldots = 0 \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

enz. Men heeft dan n betrekkingen tusschen de $n-1$ verhoudingen $\mu_1 \ldots \mu_n$; uit (2) blijkt, dat men ook aan (6) kan voldoen. Uit (5) volgt nu, in verband met (6):

$$\left.\begin{array}{l}\lambda_2\,[\mu_2\,\Delta x_1+\mu_3\,\Delta y_1+\ldots]+\lambda_2\,[\mu_2\,\Delta x_2+\mu_3\Delta y_2+\ldots]+\\ \qquad+\lambda_n\,[\mu_2\,\Delta x_n+\mu_3\,\Delta y_n+\ldots]=0\;.\;\;.\;\;.\;\;.\;\;.\end{array}\right\}\;(7)$$

Wij hebben in (7) nu de gezochte vergelijking; wij moeten voor de verhoudingen tusschen $\lambda_1 \ldots \lambda_n$ nog hun waarden uit (2), en voor de verhoudingen tusschen $\mu_2, \ldots \mu_n$ nog hun waarden uit (6) substitueeren.

Om $\frac{dP}{dT}$ te berekenen tellen wij de n vergel. (3) samen, nadat wij de eerste met λ_1, de tweede met λ_2, enz. vermenigvuldigd hebben. Door gebruik te maken van (2) en (4) vindt men:

$$-\Sigma(\lambda V)\,.\,\Delta P+\Sigma(\lambda H)\,.\,\Delta T+\tfrac{1}{2}\Sigma(\lambda d^2Z)+\tfrac{1}{3}\Sigma(\lambda d^3Z)+\ldots=0 \quad (8)$$

of:

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Sigma(\lambda H)}{\Sigma(\lambda V)} \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;. \quad (9)$$

Hierin is

$$\Sigma(\lambda H)=\lambda_1 H_1+\lambda_2 H_2+\ldots+\lambda_n H_n$$

de entropieverandering, en

$$\Sigma(\lambda V)=\lambda_1 V_1+\lambda_2 V_2+\ldots+\lambda_n V_n$$

de volumeverandering, die bij de phasenreactie

$$\lambda_1 F_1+\lambda_2 F_2+\ldots+\lambda_n F_n=0$$

optreden. De richting der raaklijn aan eene keerlijn E_R is dus in elk punt bepaald door (9), dus door dezelfde voorwaarden als een stelsel van n komponenten in $n+1$ phasen. Uit (9) blijkt dat deze kurve een maximum- of minimumtemperatuurpunt heeft, als de phasenreactie verloopt zonder volumeverandering $[\Sigma(\lambda V)=0]$; zij heeft een maximumdrukpunt, als $\Sigma(\lambda H)=0$ is, dus als bij de phasenreactie geen warmte opgenomen of afgegeven wordt.

Wij zullen nu onderzoeken of op de keerlijn een singulier punt kan optreden; ΔP en ΔT moeten dan van hoogere orde zijn. Hiertoe is noodig dat men in (3) en (4) aan ΔP en ΔT de waarde nul kan geven, zonder dat tengevolge hiervan, alle andere aangroeiingen $\Delta x_1\,\Delta y_1 \ldots$ ook nul worden. Wij moeten dus uit:

$$\left.\begin{array}{l}x_1 d(x)_1+y_1 d(y)_1+\ldots=-\Delta K\\ x_2 d(x)_2+y_2 d(y)_2+\ldots=-\Delta K\end{array}\right\}\;.\;.\;.\;.\quad(10)$$

enz., en uit:

$$\left.\begin{array}{l}d(x)_1=d(x)_2=\ldots.=d(x)_n=\Delta K_x\\ d(y)_1=d(y)_2=\ldots.=d(y)_n=\Delta K_y\end{array}\right\}\;.\;.\;.\quad(11)$$

enz., en uit (7) de verhoudingen tusschen de aangroeiingen kunnen oplossen. In (10) en (11) geeft het teeken d nu aan dat gedifferen-

tieerd moet worden naar alle veranderlijken, behalve naar P en T. Wij hebben nu n^2+1 vergelijkingen tusschen n^2-1 verhoudingen der n^2 aangroeiingen; tusschen de coefficienten moeten dus betrekkingen bestaan.

Uit (10) en (11) volgt weer dat $x_1 y_1 \ldots$ moeten voldoen aan (2), wat hier ook reeds het geval is. Er moet echter ook voldaan zijn aan (7). Vergelijkt men (6) met (10), dan ziet men in verband met (11), dat men

$$\mu_2 = ad(x)_1 = ad(x)_2 = \ldots$$
$$\mu_3 = ad(y)_1 = ad(y)_2 = \ldots$$

enz. kan stellen. Substitueert men deze waarden in (7), dan vindt men:

$$\lambda_1 d_2 Z_1 + \lambda_2 d^2 Z_2 + = \ldots = \Sigma\, \lambda d^2 Z = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

[De heer W. VAN DER WOUDE wees er mij op, dat men de voorwaarden, opdat aan (7), (10) en (11) voldaan kan worden, algemeen in een determinant kan uitdrukken. Men krijgt dan denzelfden determinant, als die, waarop in de vorige mededeeling reeds gewezen is. Hieraan moet men dan echter nog eene rij toevoegen, die uit (7) volgt. De gezochte voorwaarden zijn dan, dat alle determinanten, die hieruit gevormd kunnen worden, nul zijn].

De keerlijn E_R heeft dus een singulier punt als aan (12) voldaan is; uit (8) volgt dan:

$$-\Sigma\,(\lambda V) \,.\, \Delta P + \Sigma\,(\lambda H) \,.\, \Delta T + \tfrac{1}{3}\,\Sigma\,(\lambda d^3 Z) + \ldots = 0$$

en voor $\dfrac{dP}{dT}$ dus dezelfde waarden als in (9). ΔP en ΔT zelf zijn grootheden der tweede orde; drukt men ze in een der andere, b.v. in Δx_1 uit, dan kan men schrijven:

$$\Delta P = a\,\Delta x_1{}^2 + b\,\Delta x_1{}^3 + \ldots$$
$$\Delta T = a_1 \Delta x_1{}^2 + b_1 \Delta x_1{}^3 + \ldots$$

Uit (9) blijkt dat $a : a_1 = \Sigma\,(\lambda H) : \Sigma\,(\lambda V)$ moet zijn. Wij geven nu aan Δx_1 de twee tegengestelde waarden $+S$ en $-S$; in het eene geval gaat men langs kurve E_R van uit het singuliere punt naar den eenen kant, in het andere geval naar den anderen kant van de kurve. Voor $\Delta x_1 = +S$ volgt:

$$\Delta P = aS^2 + bS^3 + \ldots \quad \text{en} \quad \Delta T = a_1 S^2 + b_1 S^3 + \ldots \qquad (13)$$

voor $\Delta x_1 = -S$

$$\Delta P = aS^2 - bS^3 + \ldots \quad \text{en} \quad \Delta T = a_1 S^2 - b_1 S^3 + \ldots \qquad (14)$$

In (13) en (14) hebben ΔP en ΔT dus hetzelfde teeken; kurve E_R bestaat in de nabijheid van het singuliere punt S, dus uit twee takken Su en Sv met de gemeenschappelijke raaklijn Sw; de richting

dezer raaklijn is bepaald door $a : a_1$ of door (9). Kurve E_R heeft dus een vorm als $u\,S\,v$ in fig. 1 of 2. In fig. 1 vormt zij in S een

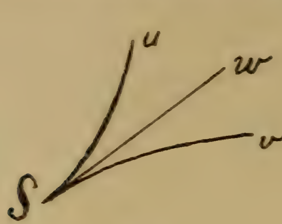


Fig. 1.

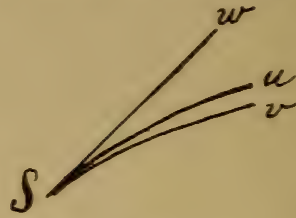


Fig. 2.

keerpunt, in fig. 2 een snavelpunt. Uit (13) en (14) volgt echter dat $\Delta P : \Delta T$ in het eene geval grooter en in het andere kleiner is dan $dP : dT = a : a_1$; kurve E_R heeft dus een keerpunt, zooals in fig. 1.

Bij onze beschouwingen over het veld E in fig. 7 [XVI] hebben wij deze uitkomst reeds gebruikt; wij hebben daar nl. de keerlijn $M\,S\,m$ in het punt S met een keerpunt geteekend.

In de vorige mededeeling hebben wij voor een evenwicht van n komponenten in n phasen bij constanten druk afgeleid:

Hebben $\Sigma(\lambda H)$ en $\Sigma(\lambda d^2 Z)$ hetzelfde teeken, dan is de T een maximum;
,, $\Sigma(\lambda H)$,, $\Sigma(\lambda d^2 Z)$ tegengesteld ,, ,, ,, ,, T ,, minimum;
is $\Sigma(\lambda d^2 Z) = 0$ dan is de T noch maximum noch minimum.

Overeenkomstige eigenschappen gelden voor evenwichten van n komponenten in n phasen bij constante temperatuur.

Nemen wij nu, om de gedachten te bepalen, aan, dat $\Sigma(\lambda H)$ op de keerlijn MSm in fig. 7 [XVI] positief is. Uit de bovenstaande regels volgt dan, dat $\Sigma(\lambda d^2 Z)$ in elk punt van tak mS positief en van tak MS negatief moet zijn. In het punt S is volgens (12) $\Sigma(\lambda d^2 Z)$ echter nul. Trekt men in de figuur door het punt S eene horizontale of verticale lijn, dan ziet men dat deze het driebladige veld niet doorsnijdt; bij den druk P_S is dus de temperatuur en bij de temperatuur T_S is dus de druk noch maximum noch minimum.

Evenwichten van n komponenten in n phasen in het concentratiediagram.

Wij hebben de evenwichten E tot nog toe beschouwd in het P,T-diagram; wij zullen thans in het kort hunne voorstelling in het concentratiediagram bespreken. De samenstelling van eene phase, die n komponenten bevat, kan voorgesteld worden door n—1 veranderlijken; om haar graphisch voor te stellen heeft men dus eene ruimte noodig met n—1 afmetingen.

Wij nemen nu een evenwicht $E = F_1 + \ldots + F_n$ bij den druk P_0; wij noemen dit het evenwicht $E(P = P_0)$. Behalve de $n(n-1)$ veranderlijken $x_1 y_1 \ldots x_2 y_2 \ldots$, enz., hebben wij dan nog de $n+1$ veranderlijken $T\ K\ K_x \ldots$, dus in het geheel $n^2 + 1$ veranderlijken. Deze zijn aan elkaar gebonden door de n^2 vergelijkingen (2) [XVII] en (3) [XVII]. Wij denken ons nu alle veranderlijken, behalve die welke op eene phase F_i betrekking hebben, [dus behalve $x_i y_i \ldots$] geëlimineerd. Wij houden dan over $n-2$ vergelijkingen tusschen de $n-1$ veranderlijken $x_i y_i \ldots$ De phase F_i doorloopt bij T-verandering in het concentratiediagram dus eene $(n-1)$ dimensionale kurve; wij noemen deze „kurve $F_i(P = P_0)$". De ligging van deze kurve hangt natuurlijk nog af van den aangenomen druk P_0 en verandert met dezen.

Op elk punt dezer kurve $F_i(P = P_0)$ is de druk dus P_0; de T verandert echter van punt tot punt; zij is maximum of minimum als eene phasenreactie kan optreden, dus als het evenwicht E overgaat in een evenwicht E_R.

Daar het evenwicht $E(P = P_0)$ n phasen bevat, wordt het dus voorgesteld door n kurven $F_i\ (P = P_0)$ in eene ruimte met $n-1$ afmetingen.

Wij nemen nu een evenwicht E bij de constante temperatuur T_0; wij noemen dit $E(T = T_0)$. Eene phase F_i van dit evenwicht doorloopt nu bij drukverandering eene kurve $F_i(T = T_0)$. De ligging van deze kurve hangt natuurlijk nog af van de aangenomen temperatuur T_0 en verandert met deze. In elk punt dezer kurve is de temperatuur dus T_0; de druk verandert echter van punt tot punt en is maximum of minimum, als het evenwicht E overgaat in een evenwicht E_R.

Wij nemen ten slotte nog een evenwicht van n komponenten in n phasen, waartusschen eene phasenreactie kan optreden, dus het evenwicht E_R. Elke phase F_i van dit evenwicht doorloopt in het concentratiediegram eene kurve $F_i(R)$. De P en T veranderen langs deze kurve van punt tot punt.

Wij hebben dus het volgende. Elk der evenwichten $E(P = P_0)$, $E(T = T_0)$ en E_R wordt in het concentratiediagram voorgesteld door n kurven F_i; deze liggen in eene ruimte met $n-1$ afmetingen. Hebben een of meer phasen eene constante samenstelling, dan vervallen natuurlijk de overeenkomstige kurven. Daar men P_0 en T_0 kan veranderen, bestaan er dus een oneindig aantal kurven $F_i(P = P_0)$ en $F_i(T = T_0)$; er bestaat echter slechts eene enkele kurve $F_i(R)$.

Wij nemen nu op kurve $F_i(R)$ een punt X; door dit punt gaat eene kurve $F_i(P = P_X)$ en $F_i(T = T_X)$, die elkaar in dit punt X raken. Kurve $F_i(P = P_X)$ heeft nl. in het punt X een maximum-

of minimumtemperatuur; de aangroeiingen $\Delta x_i \Delta y_i \ldots$ moeten dus voldoen aan (9) [XVII] en (10) [XVII]. Dit geldt echter eveneens voor de aangroeiingen $\Delta x_i \Delta y_i \ldots$ in het punt X van kurve $F_i (T = T_X)$, daar deze kurve in het punt X maximum- of minimum-druk heeft.

Op dezelfde wijze blijkt ook nog het volgende. Heeft de kurve $F_i (R)$ in het P, T-diagram een keerpunt S, dan raken in het concentratiediagram de drie kurven $F_i (R), F_i (P = P_0)$ en $F_i (T = T_0)$ elkaar in het punt S.

Bij elk punt X (of S) van eene kurve $F_i (R)$ behooren overeenkomstige punten op de $n-1$ andere kurven; voor elk dezer kurven geldt dus eveneens in deze overeenkomstige punten het boven afgeleide.

Wij zullen deze algemeene beschouwingen nu toepassen op het ternaire evenwicht $E = B + L + G$, dat wij in mededeeling XVI in verband met de fig. 6 en 7 hebben besproken. Daar dit evenwicht ternair is, kan het voorgesteld worden in een plat vlak, nl. in driehoek ABC van fig. 6. Daar B eene phase van onveranderlijke samenstelling is, wordt elk der evenwichten voorgesteld door slechts twee kurven, nl.:

$E (R)$ door de kurven $L (R)$ en $G (R)$,

$E (P = P_0)$ " " " $L (P = P_0)$ en $G (P = P_0)$,

$E (T = T_0)$ " " " $L (T = T_0)$ en $G (T = T_0)$.

Kurve $L (R)$ is in fig. 6 aangegeven door kurve mSM (in fig. 7 heeft deze kurve mSM in S een keerpunt); kurve $G (R)$ is in fig. 6 niet geteekend.

Verder vindt men in fig. 6 verschillende kurven $L (T = T_0)$: $a\,b\,c\,d$ stelt nl. eene kurve $L (T = T_a)$ voor (men bedenke dat $T_a = T_b = T_c = T_d$ is); $e\,f\,g\,h$ stelt eene kurve $L (T = T_e)$, $i\,S\,k$ eene kurve $L (T = T_i)$ en $l\,n$ eene kurve $L (T = T_l)$ voor. De pijltjes geven de richting aan, waarin de druk langs deze kurven toeneemt; deze is een maximum op tak MS, een minimum op tak mS der keerlijn. De lezer kan zich de nietgeteekende kurven $L (P = P_0)$, $G (T = T_0)$ en $G (P = P_0)$ in fig. 6 ook aangegeven denken.

Denken wij ons nu in fig. 6 door een punt x van kurve $m\,S\,M$ de kurven $L (T = T_x)$ en $L (P = P_x)$ aangebracht; volgens onze algemeene beschouwingen moeten deze elkaar dus in het punt x raken. Neemt men op $m\,S\,M$ het punt b, dan raken elkaar in b dus kurve $L (T = T_b)$, die door $a\,b\,c\,d$ is voorgesteld, en de niet geteekende kurve $L (P = P_b)$. In het punt c raken elkaar kurve $L (T = T_c) = a\,b\,c\,d$ en de niet geteekende kurve $L (P = P_c)$; enz.

Kurve $a\,b\,c\,d$ raakt dus aan twee kurven $L\,(P = P_0)$ nl. in b aan kurve $L\,(P = P_b)$ en in c aan kurve $L\,(P = P_c)$.

In het punt S raken drie kurven elkaar nl. kurve $L\,(R) = mSM$, kurve $L\,(T = T_S) = i\,S\,k$ en de niet geteekende kurve $L\,(P = P_S)$.

Enkele bijzondere gevallen.

Wij hebben er vroeger reeds op gewezen welke veranderingen in de voorwaarden (2) en (3) [XVII] aangebracht moeten worden, als een of meer der phasen eene constante samenstelling hebben. Hebben alle phasen echter eene constante samenstelling, dan moeten de beschouwingen eenigszins gewijzigd worden. Nemen wij een phasenkomplex

$$E = F_1 + \ldots + F_n$$

waarin alle phasen eene constante samenstelling hebben. Wij kunnen nu twee gevallen onderscheiden, naar gelang in dit komplex òf nooit òf altijd eene phasenreactie kan optreden. In het laatste geval gaat E in een evenwicht E_R over en is de phasenreactie

$$\lambda_1\,F_1 + \ldots + \lambda_2\,F_2 + \ldots + \lambda_n\,F_n = 0$$

waarin $\lambda_1 \ldots$ van P en T onafhankelijk zijn.

De evenwichtsvoorwaarde wordt nu:

$$\lambda_1\,Z_1 + \lambda_2\,Z_2 + \ldots + \lambda_n\,Z_n = 0.$$

Daar $Z_1 \ldots$ alleen van P en T afhangen wordt het evenwicht in het P,T-diagram dus voorgesteld door een kurve. De richting dezer kurve is door (9) bepaald.

Wij kunnen ons ook het geval denken dat er phasen optreden met beperkt veranderlijke samenstelling nl. phasen, waarin een of meer komponenten eene constante en de andere komponenten eene veranderlijke samenstelling hebben. Dit is b.v. het geval, als twee hydraten $A\,.\,n\,H_2O$ en $B\,.\,nH_2O$ mengkristallen vormen; deze hebben dan de samenstelling $PA\,.\,(1-P)\,B\,.\,n\,H_2O$, waarin P van 0 tot 1 kan veranderen. Wij kunnen de samenstelling van dit mengkristal ook voorstellen door: $\alpha\,H_2O + yA + (1-\alpha-y)B$, waarin dus $\alpha = n:(n+1)$ en $y = P:(n+1)$.

Stelt F_1 eene dergelijke phase voor, waarin x_1 en y_1 constant, $z_1\,u_1 \ldots$ veranderlijk zijn, dan moet men in (3) [XVII] $\dfrac{\partial z_1}{\partial x_1}$ en $\dfrac{\partial z_1}{\partial y_1}$ weglaten en deze in de eerste vergelijking (2) [XVII] vervangen door de overeenkomstige grootheden van eene andere phase F_r.

Wij hebben in onze vorige beschouwingen aangenomen dat minstens

eene der veranderlijke phasen alle komponenten bevat; wij kunnen ons echter ook denken dat dit niet het geval is. Nemen wij b.v. het ternaire stelsel: A + water + alkohol, waarin A een niet vluchtig zout is, dat een hydraat $A \,.\, n\,H_2O$ vormt. Het evenwicht $E = A +$ $+ A \,.\, n\,H_2O + G$ is dan ternair, maar de veranderlijke phase, nl. het gas G, bevat slechts de twee komponenten water en alkohol.

Voor de beschouwing van dergelijke evenwichten is het in het algemeen gemakkelijker, als men niet uitgaat van de algemeene formules (2) [XVII] en (3) [XVII], maar van de evenwichtsvoorwaarden, die voor het bijzondere geval gelden. In de mededeeling „Evenwichten in ternaire stelsels" XVII heb ik een dergelijk geval behandeld. In eene volgende verhandeling kom ik nog hierop terug.

(*Wordt vervolgd.*)

Leiden, *Anorg. Chem. Laboratorium.*

Mechanica. — De Heer W. DE SITTER spreekt over: „*De relativiteit der traagheid en de kromming der ruimte*".

(Voor deze voordracht, welke niet in het Zittingsverslag zal worden opgenomen, wordt verwezen naar de mededeelingen van den Heer DE SITTER, geplaatst in het Verslag der Zittingen van Maart 1917 blz. 1268 en Juni 1917, blz. 222).

Physiologie. — De Heer HAMBURGER biedt, mede namens den Heer E. BROUWER, een mededeeling aan: „*Over den invloed van H_2O_2 op de slingerbewegingen van den geïsoleerden darm.*

Nadat een van ons had aangetoond, dat zuurstof in den vorm van H_2O_2 — in tegenstelling met vrije zuurstof — de witte bloedlichaampjes tot verhoogde phagocytose aanzet [1]), scheen het van belang na te gaan hoe andere levensprocessen zich tegenover beide zuurstofvormen gedragen. Daartoe hebben wij ons gewend tot den geïsoleerden darm.

Voor deze proeven namen wij konijnendarmen. Nadat de dieren door nekslag of door aansnijden van de carotis gedood waren, werd snel de buik geopend, een jejunumlis eruit genomen en werden stukjes daarvan gesuspendeerd volgens de methode van MAGNUS in een verwarmde TYRODE-oplossing onder doorvoering van zuurstof. Gelijk bekend, krijgt men op die wijze fraaie rhythmische bewegingen, wanneer het gas in langzamen continueelen stroom door de vloeistof parelt. [2])

Allereerst gingen we nu na, hoe de contracties veranderen, wanneer men den *zuurstofstroom* verandert. Het bleek ons, dat zelfs bij een aanzienlijke vermeerdering *de curve in het minst niet veranderde.*

Hieruit willen wij natuurlijk niet besluiten, dat zuurstof voor de darmfunctie niet van het hoogste belang is. Het tegendeel is immers reeds in 1904 door MAGNUS aangetoond: bij staken van den zuurstofstroom houden de contracties op na een toestand van excitatie — „einer dyspnoïschen Erregung" — zooals ook bij de phagocytose door HAMBURGER kon worden aangetoond. [3])

Nadat het duidelijk was geworden, dat zuurstofvermeerdering boven een zeker minimum geen effect had, hebben wij H_2O_2 toegevoegd en dit had *altijd een verhoogde werkzaamheid tengevolge,* die korter of langer duurde. Meestal bestond deze daarin dat de tonus sterk verhoogd werd, terwijl de contracties kleiner werden (fig. 1); in andere gevallen was de tonusverhooging minder groot, maar was de uitslag der afzonderlijke contracties aanzienlijk vergroot (fig. 2).

[1]) H. J. HAMBURGER, Internat. Zeitschr. f. physik. chem. Biologie **2**, 255 (1915).
[2]) MAGNUS. Pflüger's Archiv **102**, 125. (1904).
[3]) H. J. HAMBURGER, Internat. Zeitschr. f. physik. chem. Biologie **2**, 249 (1915).

Wat de frequentie betreft, deze bleef ongeveer gelijk; nu eens was ze iets grooter, dan weer iets kleiner.

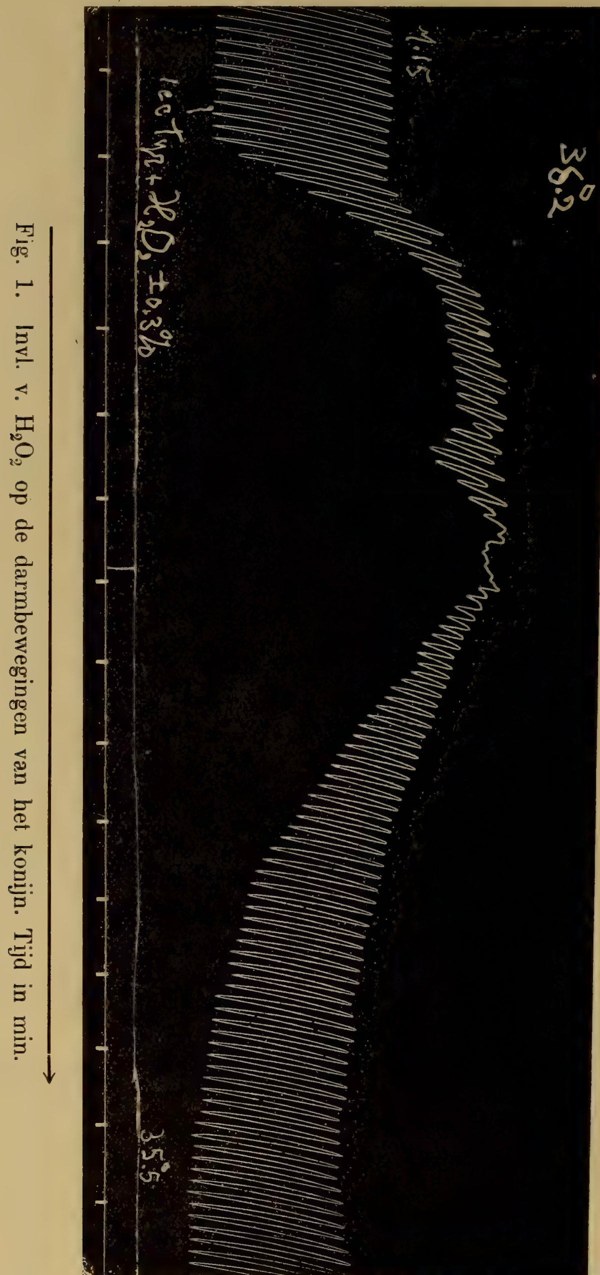


Fig. 1. Invl. v. H_2O_2 op de darmbewegingen van het konijn. Tijd in min.

De kleinste hoeveelheid H_2O_2, die haar invloed op den darm in zichtbare mate doet gelden is zeer gering. Zoo namen wij waar, dat het orgaan reeds duidelijk reageerde bij een concentratie van

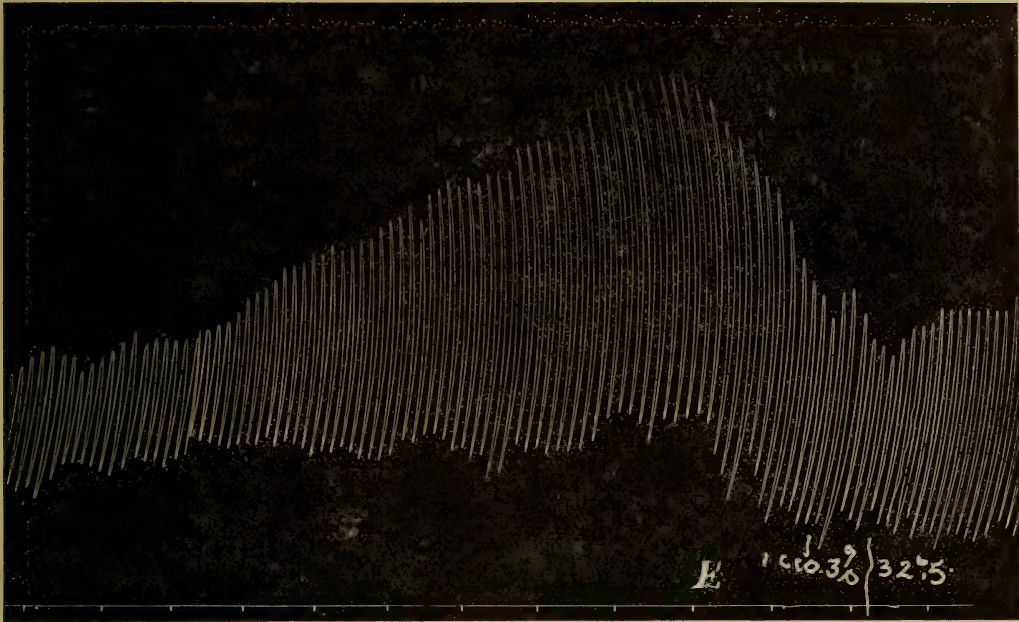


Fig. 2. Invl. v. H_2O_2 op de darmbewegingen van het konijn. Tijd in min.

1 : 1300000. Menigmaal echter moest de concentratie grooter zijn, blijkbaar omdat de gevoeligheid bij verschillende konijnen varieert. De invloed van het H_2O_2 houdt niet lang aan. Is deze uitgewerkt, dan heeft toevoeging van eenzelfde hoeveelheid H_2O_2 niet meer zooveel effect als eerst, zoodat dan de dosis, die eerst flink werkzaam was, voor de tweede of derde maal geen zichtbare veranderingen meer in de curve geeft. *Waarschijnlijk worden stoffen, die voor de darmbewegingen nuttig zijn, door het H_2O_2 ontleed.* Duidelijker blijkt dit bij toevoeging van grootere doses. Dan worden de contracties kleiner, totdat de bewegingen geheel staken. Deze beschadiging vindt plaats wanneer de concentratie van het H_2O_2 ongeveer is 1 : 15000. Plaatst men daarna den darm in een nieuwe Tyrode-oplossing, dan komen de contracties langzaam weer terug. Men heeft dus met een *herstelbaar proces* te doen, wat ook bij de phagocyten werd waargenomen. Is de darm evenwel te sterk beschadigd, dan keeren de normale contracties niet meer terug.

Gelijk bekend, beschouwt de theorie van VERWORN de narcose als een acute verstikking. Het scheen ons interessant om na te gaan of ook aan zuurstof van peroxyten wordt belet om in reactie te treden, wanneer de darm genarcotiseerd is. Het bleek dan, dat de contrac-

ties van een met $CHCl_3$ behandeld stukje darm staakten, wanneer de concentratie was ongeveer 1 : 1800. Voegden we nu H_2O_2 in een concentratie 1 : 15000 of minder toe, dan werd inderdaad tijdelijk de tonus verhoogd, terwijl de contracties gedurende de tonusverhooging terugkwamen. Ook deze tonusverhooging hield niet lang aan. Later had toevoeging van H_2O_2 geen effect meer.

Dit gaf aanleiding tot de vraag of misschien H_2O_2 door $CHCl_3$ wordt ontleed. Daarom werd een parallelproef verricht. Twee glazen met een oplossing van H_2O_2 1 : 17000 in TYRODE's vloeistof werden tot 37° verwarmd en gedurende de proef op die temperatuur gehouden. Nu werd in één der glazen gevoegd een $CHCl_3$-oplossing, zoodat de concentratie daarvan werd 1 : 1500. In de volgende tabel is de hoeveelheid in cc $KMnO_4$ $\frac{N\,11}{1000}$ aangegeven, die noodig is om 25 cc der oplossing te neutraliseeren.

Tijd.	Tyrode-vloeist. met $CH\,Cl_3$	Tyrode-vloeist. zonder $CH\,Cl_3$
3.00	8 09 c.c. $KMnO_4$-opl.	8.23 c.c. $KMnO_4$-opl.
3.20′		7.54 c.c. „
3.30′	6.96 c.c. „	
4.15′	5.25 c.c. „	5.30 c.c. „

Hieruit blijkt, dat de hoeveelheid H_2O_2 in beide glazen in gelijke mate afneemt, zoodat er wel geen sprake zal zijn van een omzetting van chloroform door H_2O_2.

Ook over den invloed van een andere oxydeerende stof, nl. K_3FeCy_6 werden eenige proeven gedaan. Evenmin als bij de phagocyten het geval was, konden we hier een gunstig effect constateeren. Ook niet als tegelijkertijd CO_2 aanwezig was; dan toch kan men een sneller doordringen in de cellen verwachten.

RÉSUMÉ.

In zeer geringe concentraties (soms 1 : 1300000) doet H_2O_2 zijn invloed op den darm gelden. Deze invloed bestaat hoofdzakelijk uit een tonusverhooging gedurende korter of langer tijd. Deze tonusverhooging treedt ook op bij inwerking van H_2O_2 op den genarcoseerden darm.

Wij stellen ons voor, bij een andere gelegenheid op de verklaring en de beteekenis der beschreven H_2O_2-werking terug te komen.

October 1917.

Physiol. Lab. der Rijksuniversiteit te Groningen.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens den Heer J. J. WOLTERS, eene mededeeling aan, over: „*De Thermodynamica der Normaalelementen. XI. De Temperatuurformule van het* WESTON-*element en het Minimum van oplosbaarheid van* $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O$."

1. Nog steeds worden in de literatuur twee verschillende temperatuurformules voor de E.K. van het WESTON-normaalelement (met vaste phase) opgegeven.

Die van JAEGER en WACHSMUTH (Phys. Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg—Berlin) luidt [1]:

$$E_t = 1.0186 - 0.000038\,(t-20) - 0.00000065\,(t-20)^2, \quad . \quad (1)$$

terwijl WOLFF [2]) (Bureau of Standards, Washington) daarvoor heeft gevonden:

$$E_t = E_{20} - 0.00004075\,(t-20) - 0.000000944\,(t-20)^2 + \\ + 0.0000000098\,(t-20)^3 \quad . \; . \; . \; (2)$$

Hier worde in de eerste plaats de aandacht gevestigd op de interessante verhandeling van VON STEINWEHR [3]), enkele jaren geleden verschenen, waarin hij op grond van kalorische en elektrische metingen tot het besluit komt, dat aan formule (1) de voorkeur moet worden gegeven.

WOLFF [4]) daarentegen had er reeds vroeger op gewezen, dat men uit de door hem opgestelde formule (2) tot een *maximum* der E.K. bij ongeveer + 3° C. kan besluiten, terwijl, in goede overeenstemming daarmede uit de oplosbaarheidsbepalingen, die MYLIUS en FUNK [5]) aan het $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O$ hebben uitgevoerd, volgt, dat er bij ongeveer + 1° C. een *minimum* in de oplosbaarheidskromme van dit zout optreedt.

Later zal het onderzoek van VON STEINWEHR aan een nadere bespreking worden onderworpen in verband met nieuwe metingen door COHEN en C. I. KRUISHEER uitgevoerd.

Formule (1) is afgeleid uit waarnemingen aan cellen, die 12 à 13 gew. % amalgaam bevatten. Zij geldt volgens JAEGER [6]) tusschen 0° en

---

[1]) Zie bv. W. JAEGER, Die Normalelemente, Halle 1902 pag. 85.
[2]) Bulletin of the Bureau of Standards **5**, 309 (1908).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 229 (1914).
[4]) Bulletin of the Bureau of Standards **5**, 309 (1908).
[5]) Ber. d. d. chem. Gesellschaft **30**, 824 (1897).
[6]) W. JAEGER, Die Normalelemente, Halle 1902 pag. 89.

40° C. Bij het vaststellen van formule (2) hebben elementen met 12.5 gew. $^0/_0$ amalgaam dienst gedaan; volgens WOLFF mag zij eveneens worden gebruikt tusschen 0° en 40° C.

Over de belangrijke afwijkingen, die kunnen optreden, wanneer men deze formules gebruikt bij temperaturen beneden ± 14°, de temperatuur, beneden welke de genoemde amalgamen een tweephasen systeem niet meer vormen, en van welker bestaan wij ons onlangs weder door nieuwe metingen hebben overtuigd, zullen wij hier niet verder uitweiden. Wij wijzen daarvoor op de oudere publikaties van ERNST COHEN en van COHEN en KRUYT over dit onderwerp.

Hier moge de vraag worden beantwoord, in hoeverre de oplosbaarheidsbepalingen van MYLIUS en FUNK bruikbaar zijn ter beoordeeling van de waarde, die aan de beide temperatuurformules (1) en (2) moet worden toegekend.

2. Terwijl, gelijk boven gezegd, formule (2) een *minimum* van oplosbaarheid van $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ bij + 3° C. eischt, vindt men uit formule (1) daarvoor — 9° C. Nu steunen de cijfers voor de oplosbaarheid door MYLIUS en FUNK gegeven, en uit deze werd tusschen — 10° en + 60° C. door WOLFF met behulp der methode der kleinste quadraten de temperatuur van + 1° C. berekend, op bepalingen, die niet in duplo zijn uitgevoerd, terwijl de schrijvers omtrent hunne temperatuurbepalingen, slechts meedeelen, dat: „die Temperaturangaben meistens innerhalb eines halben Grades richtig sind", terwijl zij de nauwkeurigheid der analyses schatten op „± 0.1 $^0/_0$ der Lösung an Cadmiumsulfat".

Nieuwe, met de grootste nauwkeurigheid uitgevoerde, bepalingen der oplosbaarheid van $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ in de buurt van 0° C. schenen dus gewenscht.

3. Zij werden uitgevoerd met een preparaat, verkregen door omkristalliseeren van materiaal, dat reeds aan hooge eischen van zuiverheid voldeed. In het omgekristalliseerde preparaat, dat op Congo-rood neutraal reageerde, konden verontreinigingen niet worden aangetoond.

Het schudden van het fijngepoederd materiaal met zorgvuldig gedistilleerd water vond plaats in kleine, uitgeloogde glazen fleschjes (inhoud ± 20 c.c.), die in den schudtoestel waren geplaatst, van welken reeds vroeger [1]) een beschrijving is gegeven.

Bij alle temperaturen werd als thermostaat een glazen bak gebruikt (inhoud ± 10 Liter) gevuld met alkohol. Deze bak was geplaatst in een groote houten kist. De ruimte tusschen bak en kist was met een 15 cM. dikke laag droog zaagsel aangevuld. De glazen bak was

1) Deze Verslagen **25**, 1277 (1917).

gesloten met een deksel, dat het schudtoestel en den thermometer doorliet.

Door het inwerpen van kleine stukjes vast koolïdioxyde werd de temperatuur van het bad gedurende het schudden binnen enkele honderdsten van een graad konstant gehouden, zoodat de temperatuur der oplossing slechts uiterst geringe schommelingen kon maken.

De thermometer, voor dit doel opzettelijk vervaardigd, was bruikbaar van —28 tot + 8° C. De schaalverdeeling in $^1/_{10}$ was zoo ruim, dat honderdsten gemakkelijk konden worden geschat.

Het instrument was gekontroleerd door de Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg—Berlin. Bij elke temperatuur werden 2 à 4 bepalingen uitgevoerd, waarbij de schudduur $1^1/_2$ of $2^1/_2$ uur bedroeg. Voorproeven hadden nl. bewezen, dat het oplossingsevenwicht zelfs bij —15° binnen $1^1/_2$ uur wordt bereikt.

Daar de temperatuurkoëfficiënt der oplosbaarheid van $CdSO_4.^8/_3\ H_2O$ in het bestudeerde temperatuurinterval buitengewoon klein is, moest aan de analyses der verzadigde oplossingen bizondere zorg worden besteed.

4. Hare uitvoering geschiedde als volgt:

Nadat het schudden der oplossingen is afgeloopen, verzamelt men een zekere hoeveelheid oplossing in een vakuum-pipet van den vorm, beschreven door COHEN, INOUYI en EUWEN. [1])

Is de temperatuur der oplossing in de pipet weer op de kamertemperatuur gestegen, dan opent men de kranen der pipet en laat de oplossing uitvloeien in een platinakroes, die zich in een weegglaasje bevindt, dat onmiddellijk met een stop wordt gesloten. Kroes en weegglas + stop waren te voren gewogen.

Hierbij worde opgemerkt, dat zoowel de kroes als 't weegglas tijdens de bepalingen uitsluitend met daartoe geschikte pincetten werden gehanteerd, zoodat elke aanraking met de hand werd vermeden.

Is het gewicht der verzadigde oplossing bepaald, dan plaatst men den platinakroes in een tweeden, ruimeren en zet het geheel op het waterbad. Ten einde spatten bij het indampen te vermijden, bevond zich op den bodem van den ruimen kroes een schijfje asbestkarton; direkte aanraking met en te sterke warmtegeleiding naar den kroes, die de oplossing bevat, wordt aldus vermeden.

Gaat men op de beschreven wijze te werk, dan bedekt de oplossing zich spoedig met een vlies van afgescheiden zout, dat het verdampen van het water belet. Ten einde dit bezwaar te ondervangen, brachten wij in elken kroes een klein platinaspateltje, be-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 288 (1910). Het stuk D F E werd hier vervangen door een ingesnoerd glazen buisje met watteprop. De weging der verzadigde oplossing geschiedde hier niet *in* de pipet, maar na uitloopen in den kroes.

staande uit een dikken platinadraad, die aan beide zijden platgeslagen was. Het bovenste, platte deel kan met de pincet worden gegrepen; door van tijd tot tijd de oplossing om te roeren, scheurt men het zoutvlies en wordt het mogelijk 5 à 7 gram der verzadigde oplossing binnen 24 uren op het waterbad droog te maken. Tijdens het afdampen wordt de kroes voor $^3/_4$ gedeelte met een platinadeksel gesloten gehouden. Men plaatst nu, na verwijdering van het asbest-karton de kroezen (d.w.z. den kroes, die het ingedroogde zout bevat en den omhullenden kroes) op eenen ringbrander en verhit gedurende 15 minuten zéér voorzichtig om spatten van het nog aanwezige water te voorkomen, terwijl het deksel op den binnensten kroes wordt gelaten. Daarna wordt het platinadeksel vervangen door een ander, dat in het midden doorboord is. Door de boring brengt men een porceleinen buisje, zooals bij de bekende kroezen volgens ROSE wordt gebruikt en leidt een scherp gedroogden luchtstroom, die eenig SO_3 bevat, op het anhydrische kadmiumsulfaat, dat zich in den binnensten kroes bevindt.

Uit de onderzoekingen van PERDUE en HULETT [1]) is n.l. gebleken, dat $CdSO_4$ bij rood gloeihitte eenig SO_3 verliest; door verhitting in lucht, waaraan een weinig SO_3 is toegevoegd, wordt dit verlies vermeden.

Wij hebben te dien einde lucht met behulp van een blaasinrichting volgens KÖRTING, die door de waterleiding wordt gedreven, door eenige gaswaschflesschen, gevuld met gekoncentreerd zwavelzuur, geleid, die vervolgens een waschflesch passeerde, waarin zich rookend zwavelzuur bevond. De hoeveelheid SO_3, die aldus wordt meegevoerd, is voldoende om de ontleding van het $CdSO_4$ volledig te beletten, zelfs wanneer het op eenen ringbrander gedurende langeren tijd (1 uur of meer) op temperatuur van roodgloeihitte wordt gehouden. De verhitting werd voortgezet, totdat het gewicht van het $CdSO_4$ konstant was geworden.

Daarna werd de binnenste kroes met zijnen inhoud, na bekoeling in een exsiccator, waarin zich zwavelzuur bevond, in het weegglas overgebracht en daarin, dus buiten aanraking met de atmosfeer, gewogen.

5. De gebruikte balans (BUNGE, Hamburg) met kijkeraflezing veroorloofde tot op $^1/_{10}$ milligram te wegen. De gebruikte messing gewichten waren gekontroleerd volgens de door TH. W. RICHARDS [2]) beschreven methode.

Alle wegingen werden op het luchtledig herleid,

Tabel I bevat de verkregen uitkomsten.

---

1) Journ. physic. Chemistry **15**, 155 (1911).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 605 (1900).

TABEL I.
Oplosbaarheid van $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$.

Temperaturen.	Duur v/h schudden in uren.	Gew. der oplossing in grammen.	Gew. $CdSO_4$ in grammen.	Gew. $CdSO_4$ in 100 gr. verz. oplos.	Gemiddelde.
	$1^1/_2$	7.0411	3.0309	43.046	**43.047**
— 3°.00	$2^1/_2$	5.4349	2.3396	43.048	
	$1^1/_2$	5.6688	2.4391	43.027	**43.020**
— 6°.00	$2^1/_2$	6.9653	2.9960	43.013	
	$1^1/_2$	7.1218	3.0630	43.009	**43.008**
— 9°.00	$2^1/_2$	6.6765	2.8714	43.008	
	$1^1/_2$	5.9216	2.5481	43.030	**43.029**
— 12°.00	$2^1/_2$	6.1229	2.6345	43.027	

6. Hierbij dient nog het volgende te worden opgemerkt: Voor de herleiding van het gewicht der verzadigde oplossingen op het ledig werd de dichtheid eener bij — 3° C. verzadigde oplossing bij 15° C. (temp. der weging) langs pyknometrischen weg bepaald. Zij bleek 1,61 te zijn. Als dichtheid van $CdSO_4$ werd 4.69 in rekening gebracht, de waarde, die door PERDUE en HULETT [1]) bij hunne atoomgewichtsbepaling van kadmium daarvoor is gevonden.

7. De bepalingen in Tabel I saamgevat, leveren als resultaat, dat de oplosbaarheid van $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ bij ongeveer — 9° C. een *minimum* vertoont, hetgeen in overeenstemming is met hetgeen uit de temperatuurformule (1) der E.K. van JAEGER en WACHSMUTH zou volgen. Dat deze overeenstemming bewijst, dat die temperatuurformule de juiste is, mag intusschen hieruit niet worden afgeleid, daar nog niet is bewezen, dat in het kadmiumamalgaam, dat zich in de elementen bevond, die ter vaststelling dier formule hebben gediend, bij alle temperaturen het phasenevenwicht was ingetreden. Wij komen daarop later terug. [2]) In elk geval blijkt, dat de oplosbaarheidsbepalingen van MYLIUS en FUNK voor dit doel niet nauwkeurig genoeg zijn geweest, zoodat dan ook aan het uit die bepalingen door WOLFF afgeleid minimum van oplosbaarheid bij ongeveer + 1° C. waarde niet mag worden toegekend.

Utrecht, Oktober 1917. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

[1]) Journ. physic. Chemistry **15**, 155 (1911).
[2]) Zie ook ERNST COHEN en H. R. KRUYT, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 84 (1910).

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt een mededeeling aan namens den Heer A. H. W. ATEN: „*Over de passiviteit van chroom.*" (Eerste mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

1. *Inleiding.*

De passiviteit van chroom is uitvoerig door HITTORF [1]) onderzocht. De resultaten van deze onderzoekingen zijn in 't kort de volgende:

Chroom kan bij anodische polarisatie, naar gelang van de omstandigheden tweewaardig oplossen (als chromoion), driewaardig (als chromiion), en zeswaardig (als chromaat).

Bij het oplossen als chromoion is het metaal aktief. Het heeft een potentiaal die negatief is t. o. v. van de waterstofelektrode, en die tusschen dien van Zn en Cd kan liggen. In dezen toestand is het metaal ook chemisch aktief, het ontwikkelt uit zuren waterstof enz. Lost het metaal daarentegen op als chromaat, dan is het passief. Het vertoont dan een sterk positieven potentiaal, en werkt niet in op zuren.

Het oplossen als chromiion is slechts in enkele gevallen geconstateerd. De omstandigheden, waaronder dit plaats vindt, zijn niet nauwkeurig bekend.

Chroom wordt geaktiveerd door het in aanraking te brengen met sterke zuren, vooral met zoutzuur. Voorts wordt de aktiviteit bevorderd door temperatuursverhooging, aanwezigheid van chloorionen, kathodische polarisatie en vooral door het chroom in aanraking te brengen met gesmolten chloriden ($KCl + NaCl$, $Zn\,Cl_2$).

De passiviteit wordt bevorderd door anodische polarisatie en door aanraking met oxydatiemiddelen (broomwater, salpeterzuur).

HITTORF onderzocht uitsluitend chroom, dat langs aluminothermischen weg, volgens GOLDSCHMIDT, gemaakt was.

De resultaten van HITTORF, en die van andere onderzoekers, zullen meer in bizonderheden in verband met de door mij verkregen uitkomsten besproken worden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 729 (1898); **30**, 481, (1899); **34**, 91 (1902).

2. *Overzicht van de verschillende passiviteitstheorieën.* [1])

De oudste theorie der passiviteit, die van FARADAY [2]) afkomstig is, zoekt de oorzaak van de passiviteit in de aanwezigheid van een oxydhuidje, dat het metaal van de vloeistof afsluit. Bij deze opvatting sluiten zich HABER en GOLDSCHMIDT [3]), HABER en MAITLAND [4]) en KRASSA [5]) aan. Deze laatste onderzoekers nemen aan, dat het oxydhuidje het metaal niet volkomen bedekt, maar poreus is of scheuren vertoont, waardoor het metaal gedeeltelijk met de vloeistof in aanraking is. Hierdoor is het verklaarbaar, dat er verschillende graden van passiviteit zijn, die veroorzaakt worden door een meer of minder volkomen afsluiting van het metaal.

Ook DUNSTAN en HILL [6]) beschouwen de vorming van een beschermende laag als de oorzaak van den passieven toestand, welken ijzer en andere metalen in een oplossing van kaliumbichromaat aannemen. Deze oxydtheorie wordt verworpen door MÜLLER en KÖNIGSBERGER [7]) en MICHELI [8]), die optisch de aanwezigheid van oxyd op een passief metaal niet konden aantoonen.

Volgens de oxydtheorie is de passiviteit dus een mechanisch verschijnsel, terwijl de andere theorieën de oorzaak van de passiviteit in een chemische verandering in het metaal, of in de vloeistof, zien.

Van deze theorieën sluit zich de zuurstoftheorie het meest bij de oxydtheorie aan. Volgens deze theorie, die door JORDIS [9]), FREDENHAGEN [10]), MUTHMANN en FRAUNBERGER [11]) en FLADE [12]) verdedigd wordt, bezitten de metalen in passieven toestand een zuurstofbelading, die het in oplossing gaan van het metaal katalytisch vertraagt. De aanwezige zuurstof kan zich voor een deel met het metaal tot

---

[1]) Voor een uitvoerig overzicht zie men o.a. FREDENHAGEN. Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 1 (1908). ALLEN, LE BLANC, SCHOCH, REICHINSTEIN, SENTER, Chem. News, **109**, 25, **63**, **75**, 87, 115, (1914); **108**, 249, (1913). BENNETTS en BURNHAM, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 377, (1916).

[2]) Phil. Mag. **9**, 61 (1836).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 49 (1905).

[4]) Ibid **13**, 309, (1907).

[5]) Ibid **15**, 490, (1909).

[6]) Journ. Chem. Soc. **99**, 1853, (1911).

[7]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 742, (1909).

[8]) Arch. Sci phys. Nat. Genève, **115**, 122, (1900).

[9]) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 787, (1905).

[10]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 1, (1913); **63**, 1, (1908).

[11]) Sitzungsber. Bayr. Akad. **34**, 201, (1904).

[12]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 513, (1911).

oxyd verbinden, dat in het vaste metaal oplost, of door het metaal geadsorbeerd wordt [1]).

Tegenover deze zuurstoftheorie kan men de waterstoftheorie plaatsen, volgens welke de metalen in aktieven toestand een waterstofbelading hebben, die het oplossen van het metaal katalytisch versnelt. De waterstof kan voor een deel aanwezig zijn als hydruur, dat in het metaal oplost. Deze waterstoftheorie wordt vooral door GRAVE [2]) en RATHERT [3]) verdedigd. Overigens sluit de eene opvatting de andere niet uit. Het is mogelijk, dat in aktieven toestand een waterstofbelading het oplossen in de hand werkt, terwijl tevens in passieven toestand een zuurstofbelading het oplossen tegengaat [4]).

Omtrent de wijze, waarop de zuurstof de instelling van het elektromotorisch evenwicht vertraagt, of de waterstof deze versnelt, vindt men in de literatuur weinig bizondere vooronderstellingen. Men mag echter wel aannemen, dat in 't algemeen bedoeld wordt, dat de instelling van het *heterogene evenwicht metaal elektrolyt* door de gasbelading beinvloed wordt.

De bovengenoemde theorieën hebben alle dit gemeen, dat er in passieven toestand geen heterogeen evenwicht tusschen het metaal en de oplossing bestaat. Daartegenover staan andere theorieën, volgens welke wel heterogeen evenwicht tusschen metaal en elektrolyt bestaat, maar het innerlijke evenwicht in den elektrolyt of in het metaal gestoord is.

LE BLANC [5]) neemt aan, dat het evenwicht tusschen anhydrische en gehydrateerde ionen in de oplossing zich langzaam instelt. Wanneer nu, tengevolge van anodische polarisatie, de concentratie der anhydrische ionen aan de anode toeneemt, dan verbinden deze zich in sommige gevallen slechts langzaam met het aanwezige water. De concentratie der anhydrische ionen wordt hierdoor sterk vergroot, ofschoon de totale ionenconcentratie slechts weinig toeneemt. Volgens LE BLANC zou de oorzaak der passiviteit dus een concentratiepolarisatie in de oplossing zijn. Ook KUESSNER [6]) en SCHILDBACH [7]) beschouwen de passiviteit op deze wijze.

De tweede mogelijkheid, dat de passiviteit het gevolg is van een

---

[1]) BENNETTS en BURNHAM, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 377, (1916).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 513, (1911).

[3]) Ibid **86**, 567, (1914).

[4]) FOERSTER, Elektrochemie wässriger Lösungen, Leipzig 1915, 367.

[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 636, (1903); **11**, 705, (1905). Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 213, (1903) Boltzmann Festschrift 1904, 183, Chem. News. **109**, 63, (1914).

[6]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 754, (1910).

[7]) Ibid **16**, 967, (1910).

innerlijke verandering van het metaal, is herhaaldelijk uitgesproken. HITTORF [1]) spreekt van een „Zwangszustand", zonder zich er over uit te laten, waarin deze bestaat.

Ook BYERS [2]) meent, dat de passiviteit in een bizonderen toestand van het metaal gelegen is, die door een groot aantal verschillende invloeden tot stand komt.

FINKELSTEIN [3]) en W. J. MÜLLER [4]) nemen aan, dat in passiveerbare metalen ionen van verschillende waardigheid voorkomen. In aktieven toestand bevat het metaal in hoofdzaak ionen van lagere waardigheid, in passieven toestand ionen van hoogere waardigheid.

Volgens SMITS [5]) wordt de passiviteit veroorzaakt door een tekort aan metaalionen in het metaal, doordat de splitsing $m \rightarrow m^{+} + \theta$ langzamer verloopt dan het wegvoeren van metaalionen uit het metaal bij het anodisch oplossen. De opvattingen van LE BLANC en SMITS hebben het voordeel, dat ze niet alleen de anodische passiviteit kunnen verklaren, maar ook de abnormale polarisatiespanningen, die optreden bij de kathodische afscheiding van sommige metalen, de overspanning bij gasontwikkeling en dergl. Ook kunnen hier gasbeladingen van het metaal, of opgeloste stoffen in den elektrolyt, een positieven of negatieven katalytischen invloed op de snelheid van instelling van het *homogene* evenwicht uitoefenen.

3. *De evenwichtspotentiaal van chroom.*

De meest kenmerkende eigenschap van passiveerbare metalen is, dat ze bij anodische en kathodische polarisatie in oplossingen van hun zouten abnormale polarisatiespanningen vertoonen, d. w. z. spanningen, die grooter zijn dan door concentratiepolarisatie in de vloeistof te verklaren is.

Voor de beoordeeling van het elektromotorisch gedrag van chroom is dus in de eerste plaats de kennis van den evenwichtspotentiaal noodig.

De opgaven in de literatuur loopen vrij sterk uiteen.

HITTORF geeft voor de E. M. K. van de combinatie Cr | HCl | $NaNO_3$ | $AgNO_3$ | Ag 1.184 V. De normaalpotentiaal van zilver is + 0.80 V. Voor chroom in zoutzuur zou hieruit dus volgen:

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 729, (1898); **30**, 481, (1899); **34**, 91, (1902).

2) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1718, (1908); **32**, 750, (1910); **33**, 1757, (1911); **34**, 1368, (1912); **35**, 759, (1913).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 91, (1902).

4) Ibid. **48**, 577, (1904); Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 696, (1909).

5) Zeitschr. f. physik. Chemie, **88**, 743, (1914); **90**, 723, (1915); **92**, 1, (1916).

$E_h = -0.38$ [1]). Volgens NEUMANN [2]) is E_h in chromisulfaat —0.50, in chromichloride —0.48. Chroomamalgaan geeft de meest negatieve waarde. RATHERT [3]) vond voor chroom volgens GOLDSCHMIDT in 0.1 n H_2SO_4 $E_h = -0.39$, voor chroom, dat elektrolytisch volgens CARVETH en CURRY [4]) neergeslagen was —0.49. FLADE [5]) geeft voor den aktieven potentiaal in 0.1n H_2SO_4 — 0.32, FREDENHAGEN [6]) in n H_2SO_4 —0.48. MUTHMANN en FRAUNBERGER [7]) vonden voor den potentiaal van chroom volgens GOLDSCHMIDT, dat door kathodische polarisatie in kaliloog geaktiveerd was, — 0.64 in n KCl.

De aangegeven waarden varieeren dus van —0.32 tot —0.64. FOERSTER [8]) neemt als potentiaal —0.48. De „Messungen elektromotorischer Kräfte" [9]) geven —0.6.

Met het oog op de groote verschillen in deze opgaven scheen het wenschelijk, nogmaals den evenwichtspotentiaal van chroom te bepalen.

Metallisch chroom kan waarschijnlijk alleen in werkelijk evenwicht zijn met een oplossing van een chromozout, die een zeer geringe hoeveelheid chromizout bevat.

Dit volgt uit de waarde van den chromo-chromi-potentiaal, die volgens MARZUCCHELLI [10]) — 0.36, volgens FORBES en RICHTER [11]) — 0.40 bedraagt, wanneer men aanneemt, dat de evenwichtspotentiaal van chroom ongeveer — 0.5 is. Voor de bepaling van den evenwichtspotentiaal is het dus noodig chroomelektroden te onderzoeken, die in aanraking zijn met een oplossing van een chromozout. Hiervoor werd gekozen chromosulfaat, daar dit gemakkelijk te bereiden is.

4. *Bereiding van chromosulfaat.*

Voor de bereiding van chromosulfaat werd een oplossing van

---

1) De potentialen zijn, wanneer ze berekend zijn t. o. v. de waterstofelektrode = 0, aangeduid met E_h. De metingen zijn alle verricht met de normaalkalomelelektrode. De in de volgende hoofdstukken met E aangeduide potentialen geven het potentiaalverschil van de combinatie Cr | elektrolyt | verz. opl. KCl | n. Kalomelelektrode.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 656, (1901).

3) Zeitschr. f physik. Chemie **86**, 567, (1914).

4) Journ. f. phys. Chemistry **9**, 353, (1905).

5) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 569, (1914).

6) Ibid. **63**, 1, (1908).

7) Sitzungsber. Bayr. Akad. **34**, 201, (1904).

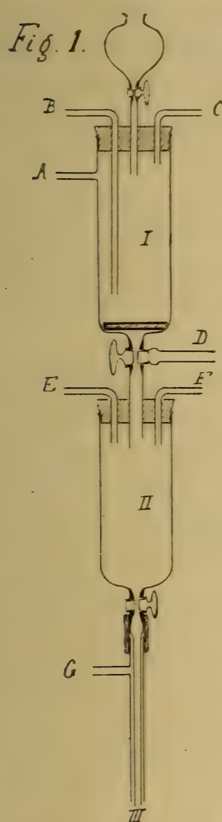
8) Elektrochemie wässriger Lösungen, Leipzig 1915, 191.

9) Abh. d D. Bunsengesellschaft N⁰. 5, 8, (Halle 1911, 1915).

10) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 882, (1905).

11) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1140, (1917).

200 gr. chromisulfaat in 300 gr. water en 100 gr. zwavelzuur aan een geamalgameerde loodkathode, bij 15°, met een stroomdichtheid van 15 amp./dm² gereduceerd [1]). Hierbij ontstaat een blauwe oplossing van chromosulfaat, waaruit zich een deel van het zout in vasten toestand afscheidt. Om dit laatste te kunnen verzamelen, zonder dat het in aanraking kwam met de lucht, werd de reduktie uitgevoerd in een poreuzen pot, in welks bodem een gat was, dat door een caoutchouc stop gesloten was. Wanneer de reduktie voltooid was, werd de poreuze pot in buis I van het in Figuur 1 geteekende apparaat gebracht. Deze buis was door A of B met zuiver koolzuur gevuld. Dan werd de stop uit den bodem van den poreuzen pot gestooten, zoodat de vloeistof en de kristallen van chromosulfaat in buis I liep. De poreuze pot werd verwijderd, en buis I van boven gesloten. De vloeistof werd door de driewegkraan D afgezogen, de kristallen bleven op het asbestfilter in I. Deze kristallen werden met zuurstofvrij water uitgewasschen, en het waschwater door D weggezogen. Daarna werd het chromosulfaat in water opgelost, en deze oplossing overgetapt in buis II, die eveneens met koolzuur gevuld was. Uit II kon deze oplossing door III in andere vaten worden overgetapt, waarbij door G koolzuur ingeleid werd, zoodat ook bij deze bewerking het chromosulfaat alleen met koolzuur in aanraking kwam.



Op deze wijze werd een zuiver blauwe oplossing van chromosulfaat verkregen. Deze was gewoonlijk niet zuurvrij, daar men niet zonder een groot verlies aan chromosulfaat zoolang kan uitwasschen, dat al het zwavelzuur verdreven is. Om het vrije zwavelzuur weg te nemen, werd dan ten slotte een kleine hoeveelheid barytwater toegevoegd.

5. *De gebruikte chroomelektroden.*

Voor de potentiaalmetingen werden drie soorten van elektroden gebruikt. Ten eerste kleine stukjes chroom volgens GOLDSCHMIDT, die in glazen buisjes ingekit werden, waarin een druppel kwik en een koperdraad gebracht werd.

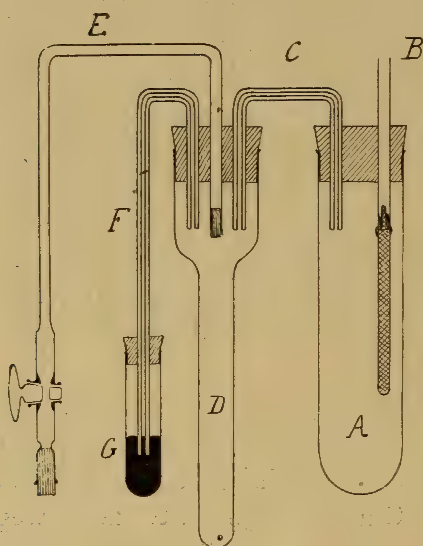
[1]) FOERSTER, Elektrochemie wässr. Lösungen, Leipzig 1915, 532.

Ten tweede chroom, dat elektrolytisch uit een oplossing van 12°/₀ chromisulfaat en 13°/₀ chroomzuur[1]) op een koperdraad van 3 mM. dikte neergeslagen was. De stroomdichtheid bedroeg hierbij 80 Amp./dm², bij een omwentelingssnelheid van de kathode van 800 Omw./min.

De stroomopbrengst was slechts 15°/₀. Het metaal was mooi grijs van kleur, en hechtte goed, als de laag niet te dik was; anders bestond er neiging tot afbladeren.

De derde soort chroomelektroden bestond uit koperdraad, dat elektrolytisch verchroomd was in een oplossing van chromichloride, die 100 gr. Cr. per L. bevatte[2]). Onder dezelfde omstandigheden als boven was hier de stroomopbrengst 30°/₀. Het metaal neigde meer tot afbladeren, dan dat uit chroomzuur en chromisulfaat.

Deze elektroden werden in glazen buisjes ingekit, en zes ervan in een caoutchoucstop op buis *A* in Figuur 2 gebracht. Buis *A* was met een hevel *C* met buis *D* verbonden, en deze weer door een hevel *E* met een verzadigde oplossing van kaliumchloride, en verder met een normaalelektrode. De hevel *E* was aan beide einden gesloten met een prop filtreerpapier, en kon verder door een kraan geheel gesloten worden. Door de stop van buis *D* ging een omgebogen capillair *F*, die onder kwik uitkwam. Hierdoor had de vloeistof in *A* en *D* gelegenheid zich uit te zetten. De buizen *A* en *D* werden geheel gevuld met een oplossing van chromosulfaat, en dan door de stop gesloten. Op deze wijze was de oplossing in *A* volkomen van de lucht afgesloten, en toch in geleidende verbinding met de kalomelelektrode. In 't geheel waren met *D* vier buizen *A* verbonden, die elk zes elektroden bevatten.



6. *Potentiaalmetingen.*

Elk der buizen *A* bevatte twee elektroden van chroom volgens Goldschmidt (1 en 2), twee elektroden van elektrolytisch chroom uit chromisulfaat en chroomzuur (3 en 4) en twee van elektrolytisch

---

[1]) Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, Leipzig 1915, 491.

[2]) Carveth and Mott. Journ. f. phys. Chemistry 9, 231, (1905).

chroom uit chromichloride (5 en 6). Alle potentialen werden gemeten tegen een normaalkalomelelektrode. De oplossingen bevatten ongeveer 0.3 mol. $CrSO_4$ per L.

De potentialen vertoonden over 't algemeen het volgende verloop. Wanneer de elektroden met de oplossing in aanraking gebracht waren, liepen de waarden van den potentiaal in 't begin sterk uiteen. Was de oplossing zwak zuur, dan was de potentiaal ongeveer — 0.7 tot — 0.8 Volt. In neutrale oplossing waren de potentialen meestal minder negatief, vooral bij het chroom volgens GOLDSCHMIDT. Hier was de potentiaal gewoonlijk — 0.2 tot 0.0. Na eenige dagen bereikten echter alle elektroden van elektrolytisch chroom (3, 4, 5 en 6) een nagenoeg konstanten potentiaal van — 0.55. Ook het chroom van GOLDSCHMIDT kwam soms op deze waarde, soms ook bleef het positiever. Als voorbeeld is in Tabel I een waarnemingsreeks uitvoerig weergegeven. De gebruikte oplossing was aanvankelijk zwak zuur, er vond waterstofontwikkeling plaats, en de oplossing kleurde zich groen door vorming van chromisulfaat.

TABEL I. Potentiaal.

Nr. v. d. elektrode	5 Mei 2u.30	5 Mei 4u	8 Mei	11 Mei	15 Mei	18 Mei
1	— 0.612	— 0.627	— 0.538	— 0.518	— 0.528	— 0.510
2	— 0.600	— 0.600	— 0.3	— 0.1	— 0.1	— 0.1
3	— 0.722	— 0.800	— 0.540	— 0.543	— 0.561	— 0.540
4	— 0.809	— 0.793	— 0.543	— 0.552	— 0.541	— 0.527
5	— 0.460	— 0.515	— 0.508	— 0.521	— 0.527	— 0.518
6	— 0.517	— 0.610	— 0.522	— 0.527	— 0.530	— 0.512
Gem. van 1, 3, 4, 5 en 6			**— 0.530**	**— 0.532**	**— 0.537**	**— 0.522**

De elektrode 2 had na 3 dagen een zeer wisselenden potentiaal, de andere potentialen naderden tot een vrij konstante waarde, die voor deze waarnemingsreeks ongeveer — 0,53 V bedraagt.

Ditzelfde verschijnsel werd bij alle waarnemingen aangetroffen. In tabel II zijn telkens de gemiddelden van de potentialen van vier elektroden van elektrolytisch chroom aangegeven. Tusschen de metingen waren steeds twee of meer dagen verloopen.

Het gemiddelde van al deze 136 waarnemingen is — 0.55 V. *Elektrolytisch chroom vertoont dus, in een oplossing van chromosulfaat, een ongeveer konstanten potentiaal van — 0.55 V, wanneer het metaal*

eenige dagen met de oplossing in aanraking geweest is. Kortheidshalve zullen wij dezen potentiaal den *eindpotentiaal* noemen.

TABEL II.

Nr.	Potentiaal.					
I	— 0.534	— 0.537	— 0.539	— 0.540	— 0.540	0.542
II	– 0.535	— 0.541	— 0.545	— 0.555	—	—
III	— 0.567	— 0.565	— 0.567	— 0.561	—	—
IV	— 0.556	— 0.551	— 0.554	— 0.554	—	—
V	— 0.554	— 0.544	— 0.545	— 0.548	0.547	—
VI	— 0.542	— 0.542	— 0.542	— 0.541	—	—
VII	— 0.562	— 0.563	— 0.563	—	—	—
VIII	— 0.530	— 0.532	— 0.537	— 0.522	—	—

Door anodische of kathodische polarisatie kan de potentiaal van het chroom tijdelijk gewijzigd worden. Laat men daarna het metaal in de oplossing aan zichzelf over, dan keert de potentiaal terug tot — 0.55, zooals uit tabel III blijkt.

TABEL III.

Nr.	Vóór polarisatie.	Na polarisatie.	Na 20 min. rust.	Na 1 dag rust.
3	— 0.569	— 0.753	— 0.578	— 0.570
4	— 0.532	— 0.775	— 0.591	— 0.522
5	— 0.540	— 0.778	— 0.568	— 0.547
6	— 0.541	— 0.732	— 0.608	— 0.553

3 en 5 waren anodisch gepolariseerd, 4 en 6 kathodisch, met 7 mA. gedurende 40 sec. Het blijkt, dat elektrolytisch chroom niet alleen door kathodische, maar ook door anodische polarisatie geaktiveerd wordt. Hierbij is echter het metaal onmiddellijk na stroomverbreking positiever dan eerst en daalt dan snel tot een negatieve waarde.

Wanneer de elektroden op verschillende wijzen voorbehandeld worden, hebben ze aanvankelijk verschillende potentialen, die echter na eenige dagen weer tot — 0.55 naderen.

Vier chroomelektroden, die een week lang met een oplossing van $CrSO_4$ in aanraking geweest waren, en die naderhand een kwartier aan de lucht gelegen hadden, gaven, in een nieuwe oplossing van $CrSO_4$ gebracht, dadelijk potentialen van — 0,54 tot — 0.55, die bij de verdere waarnemingen konstant bleven.

Vier andere elektroden, die denzelfden dag elektrolytisch verchroomd waren, en eenige uren aan de lucht gelegen hadden, gaven aanvankelijk potentialen van — 0.27 tot — 0.53. Na tien dagen waren deze konstant geworden, en bedroegen — 0.55 tot — 0.57.

Vier versch verchroomde elektroden werden in natronloog kathodisch gepolariseerd. Ze vertoonden in $CrSO_4$ aanvankelijk potentialen van — 0.70 tot — 0.75, na tien dagen van — 0.55 tot — 0.57.

Vier elektroden van elektrolytisch chroom, die eenige uren in verdund broomwater hadden gelegen, gaven in chromosulfaat —0.65 tot — 0.76. Na tien dagen — 0.55 tot — 0.56.

Men zou geneigd kunnen zijn dezen eindpotentiaal, dien elektrolytisch chroom onder alle omstandigheden in $CrSO_4$ aanneemt, te beschouwen als den werkelijken evenwichtspotentiaal van chroom.

Het is echter mogelijk, dat de potentiaal van — 0.55 V. ($E_h =$ $= -0.27$) niet overeenkomt met het evenwicht $Cr^{\cdot\cdot}_{metaal} \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot}_{opl.}$, maar met een ander evenwicht.

In de eerste plaats zou het chroom in deze oplossingen van $Cr^{\cdot\cdot}$ den potentiaal kunnen aannemen, die overeenkomt met het evenwicht $Cr^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot\cdot} + \Theta$. Om dit na te gaan werd bij een aantal metingen naast de chroomelektroden een tinelektrode in de vloeistof gebracht, welke, volgens MAZZUCCHELLI, het meest geschikt is voor bepaling van den chromo-chromipotentiaal. Deze tinelektroden vertoonden gemiddeld een potentiaal van — 0,68, dus $E_h = -0.40$, terwijl volgens MAZZUCCHELLI de chromo-chromipotentiaal bij $E_h =$ $= -0.36$ ligt. Neemt men in aanmerking, dat de hier gebruikte oplossingen veel meer chromo dan chromi bevatten, dan is de overeenstemming bevredigend te noemen. Wilde men den eindpotentiaal van — 0.55, dien een chroomelektrode verkrijgt, beschouwen als den chromo-chromipotentiaal, dan zou men moeten aannemen, dat door onvoldoende evenwichtsinstelling aan chroom de chromo-chromipotentiaal 0.13 V positiever is dan aan tin. Onmogelijk is dit niet, daar ook aan een platinaelektrode de chromo-chromipotentiaal ongever 0.16 V positiever is dan aan kwik.[1])

De tweede mogelijkheid is deze, dat men hier te doen heeft met een waterstofpotentiaal, dat dus niet het chroom zelf, maar de daarin

[1]) FORBES and RICHTER, Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 1144, (1917).

opgeloste waterstof elektromotorisch werkzaam is. Wanneer het chroom aan zijn oppervlakte een waterstofbelading van één atmosfeer heeft, zou voor een potentiaal van — 0,55 V een waterstofionenconcentratie in de oplossing van ongeveer 10^{-5} noodig zijn. Een dergelijke waterstofionenconcentratie zou waarschijnlijk wel in een oplossing van chromosulfaat, die verzadigd is aan chromohydroxyd, kunnen voorkomen.

Er is echter nog een andere potentiaal bij chroomelektroden waar te nemen, die een bijzondere beteekenis moet hebben, en dit maakt het moeilijk aan te nemen, dat de eindpotentiaal van — 0.55 de evenwichtspotentiaal is.

Wanneer men versch verchroomde elektroden in een zeer zwak zure oplossing van chromosulfaat brengt, vertoonen deze een potentiaal, die in de buurt van — 0.7 tot — 0.8 V ligt. Deze waarden wisselen vrij sterk. Bij chroom, dat uit chromi-sulfaat en chroomzuur afgescheiden was, lag 20 °/₀ van de waarnemingen beneden — 0.8, 65 °/₀ tusschen — 0.8 en — 0.7, en 15 °/₀ boven — 0.7.

Voor chroom uit chroomchloride waren deze getallen 5 °/₀, 75 °/₀ en 20 °/₀. Het gemiddelde van alle waarnemingen ligt voor de eerste chroomsoort bij — 0.75 V, voor de tweede bij — 0.71 V.

Dezen potentiaal vertoonen de elektroden niet alleen, als ze in verschen toestand in $CrSO_4$ gebracht worden, maar ook wanneer ze, nadat de eindpotentiaal bereikt is, kathodisch of anodisch in chromosulfaat gepolariseerd worden, of kathodisch in natronloog, of met broomwater behandeld worden, of opnieuw in een aangezuurde oplossing van $CrSO_4$ gebracht worden.

De hiergenoemde bewerkingen hebben tot resultaat een vernieuwing van het chroomoppervlak. Bij anodische polarisatie en behandeling met broomwater zou tevens waterstof aan het metaal onttrokken kunnen worden. Bij kathodische polarisatie in $CrSO_4$, en inwerking van verdunde zuren, kan tevens waterstof aan het metaal worden toegevoerd. Alleen de kathodische polarisatie in natronloog geeft geen vernieuwing van het oppervlak, maar slechts waterstofbelading.

In dit laatste geval zou men den negatieven potentiaal, dien het metaal krijgt, aan een sterke waterstofbelading kunnen toeschrijven, waarbij dan de waterstof, niet het chroom, elektromotorisch werkzaam was. Evenzoo zou de negatieve potentiaal, dien elektrolytisch chroom bij vernieuwing van het oppervlak krijgt, de waterstofpotentiaal kunnen zijn van de in elektrolytisch chroom aanwezige waterstof. In aanraking met de vloeistof zou dit chroom zijn waterstof kunnen verliezen, totdat de waterstofdruk overeenkomt met één atmosfeer, waarbij de potentiaal zou kunnen stijgen tot — 0.55.

Tegen deze opvatting, dat de potentiaal van ongeveer — 0.75 V de potentiaal is van waterstof, die onder hoogen druk in het metaal opgelost is, zijn echter verschillende bezwaren aan te voeren. In de eerste plaats zou het dan vreemd zijn, dat de elektroden na anodische polarisatie, waarbij waterstof aan het metaal onttrokken wordt, denzelfden potentiaal vertoonen als na kathodische polarisatie, waarbij waterstof wordt toegevoerd.

Een grooter bezwaar is echter dit, dat een stuk chroom van GOLDSCHMIDT in zoutzuur vrijwillig waterstof ontwikkelt, bij een potentiaal van ongeveer —0.75 V. Hierbij is geen sprake van een waterstofbelading, die het metaal door uitwendige invloeden verkrijgt, maar het metaal is in staat, zelf waterstof bij dezen potentiaal te ontwikkelen. De eigenpotentiaal van chroom moet hier dus —0.75 V. of negatiever zijn. De potentiaal kan in zoutzuur nog aanzienlijk negatiever zijn. In 25 °/₀ zoutzuur werd gevonden —0.84, in 6 °/₀ —0.76, in 1.5 °/₀ —0.74.

In 't algemeen zal een metaal, dat waterstof uit een zuur ontwikkelt, een potentiaal vertoonen, die ligt tusschen dien van het metaal zelf en van een waterstofelektrode. Hoe grooter de overspanning voor waterstofontwikkeling aan het metaal is, des te dichter zal de potentiaal bij dien van het metaal liggen. Dit blijkt bijv. duidelijk bij geamalgameerd zink, zuiver zink, en zink in aanraking met platina in zoutzuur. Het eerste is het sterkst negatief, het laatste het minst. Een metaal kan dus om deze reden nooit een te negatieven potentiaal bezitten. Er is echter een andere oorzaak, die kan maken, dat de potentiaal te negatief is, n.l. komplexvorming door het zoutzuur, waardoor de concentratie van de elementaire metaalionen op een kleine waarde gehouden wordt. Dit is het geval bij zink: in sterk zoutzuur heeft dit een veel te negatieven potentiaal. Zoo kan ook de potentiaal van — 0.84, die chroom in 25 °/₀ zoutzuur vertoont, te negatief zijn door komplexvorming. Bij 6 °/₀ en 1.5 °/₀ zoutzuur zal dit in veel mindere mate merkbaar zijn, zoodat de waarde — 0.75 zeker niet te negatief is.

Deze zelfde waarde van — 0.75 V vindt men, wanneer chroomamalgaam, bereid volgens FÉRÉE [1]) in chromosulfaat gebracht wordt. Na eenige dagen nemen ook deze amalgaamelektroden den eindpotentiaal van — 0.55 V aan. Pyrophoorchroom, volgens FÉRÉE, was iets minder negatief, n.l. — 0,70 V.

Uit het bovenstaande volgt dus, dat elektrolytisch chroom en chroomamalgaam in chromosulfaat, evenals chroom van GOLDSCHMIDT

---

[1]) Compt. Rend. **121**, 822, (1895).

in zoutzuur, een potentiaal vertoonen van ongeveer —0.75 V, of —0.47 V t.o.v. de waterstofelektrode. Deze waarde is in overeenstemming met die welke door NEUMANN, RATHERT en FREDENHAGEN gevonden werd, en die ook door FOERSTER wordt aangenomen.

Deze potentiaal, die men den *aktieven* potentiaal zou kunnen noemen, zal waarschijnlijk niet ver van den evenwichtspotentiaal liggen.

Deze zal alleen bereikt kunnen worden, wanneer het metaal een voldoende hoeveelheid waterstof bevat, die bij elektrolytisch chroom in het metaal aanwezig is, en die bij chroom van GOLDSCHMIDT in zuren door het metaal ontwikkeld wordt. De waterstof moet dus hier de evenwichtsinstelling katalytisch bevorderen. Dat de potentiaal na eenige dagen terugloopt tot —0.55 V. of —0.27 V. t. o. v. de waterstofelektrode, kan dan zoo verklaard worden, dat het metaal zooveel waterstof verliest, dat de waterstofdruk overeenkomt met één atmosfeer. Deze hoeveelheid waterstof is dan te gering, om als katalysator voor de evenwichtsinstelling te dienen, en deze eindpotentiaal zal een waterstofpotentiaal, geen chroompotentiaal zijn, zooals reeds op blz. 811 als mogelijk werd aangeduid.

Scheikundig Laboratorium van de Universiteit.

Amsterdam, October 1917.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan van den Heer A. H. W. ATEN, over: *„Een derde zwavel-molekuulsoort.”* (Vijfde mededeeling.)

(Mede aangeboden door den Heer SCHREINEMAKERS).

1. *Inleiding.*

In de eerste publicatie over dit onderwerp [1]) is de oplosbaarheid behandeld van rhombische zwavel in mengels van chloorzwavel en die zwavel, die op temperaturen van 75°—175° verwarmd waren, en vervolgens snel afgekoeld werden. Daarbij bleek, dat door deze verwarming de oplosbaarheid van rhombische zwavel zeer sterk verhoogd wordt. Dit verschijnsel wordt daardoor verklaard, dat de rhombische zwavel zich bij verhitting met chloorzwavel in een anderen zwavelvorm, S_π, omzet.

De vraag, hoe zwavel zich gedraagt, wanneer ze met andere oplosmiddelen verwarmd wordt, is in de vorige mededeelingen slechts kort behandeld.

Wel was gebleken, dat de omzetting van S_λ in S_π niet alleen in chloorzwavel, maar ook in zwavelkoolstof, bij 100° plaats vindt. Om een betere vergelijking te kunnen maken tusschen chloorzwavel en andere vloeistoffen als oplosmiddel, werd nu de oplosbaarheid van rhombische zwavel in mengsels van zwavel met toluol bepaald, die op verschillende temperaturen verhit geweest waren.

2. *Oplosbaarheidsverhooging van zwavel door verwarming in toluol-oplossing.*

De oplosbaarheid van rhombische zwavel in totuol bedraagt bij 0° 0.92 %. Verwarmt men een oplossing van zwavel in totuol gedurende eenige uren op 150°, dan vindt men, dat na afkoeling de oplosbaarheid bij 0° grooter geworden is, en des te meer, naar mate de oorspronkelijke oplossing meer zwavel bevatte. Hiermede gaat een verandering van de kleur van de oplossing gepaard. Een oplossing van S_λ in toluol is bij 0° nagenoeg kleurloos. Na verwarming vertoont dezelfde oplossing bij 0° de gele kleur van S_π. Hieruit volgt, dat ook in toluol S_λ zich voor een deel in S_π omzet.

[1]) Zeitschr. f physik. Chemie. **81**, 257, (1912). Volgende mededeelingen: ibid **83**, 442, (1913); **86**, 1, (1913); **88**, 312, (1914).

Uit de oplosbaarheidsverhooging van rhombische zwavel in toluol, na verwarming, kan men de hoeveelheid S_π, die gevormd is, berekenen.

Het bleek nu in de eerste plaats, dat het evenwicht $S_\lambda \rightleftarrows S_\pi$ zich in toluol veel langzamer instelt dan in chloorzwavel. In toluol duurt het bij 140° ongeveer 6 uur, voordat het evenwicht zich heeft ingesteld, terwijl in chloorzwavel, bij dezelfde temperatuur, daarvoor slechts enkele minuten noodig zijn. (Eerste mededeeling blz. 265). Met het oog hierop werd als laagste temperatuur, waarbij bepalingen gedaan werden, 140° gekozen. Ook bij 150° en 160° werden bepalingen uitgevoerd om den invloed van de temperatuur op het evenwicht na te gaan.

De bepaling van de oplosbaarheid van zwavel in toluol na verwarming geschiedde als volgt: Een mengsel van toluol en zwavel van bekende samenstelling werd 6 uur op 140°, 4 uur op 150° of 2 uur op 160°, verwarmd, en daarna snel afgekoeld, waarbij een deel van de zwavel zich afscheidde. Na toevoeging van een geringe hoeveelheid rhombische zwavel werd het mengsel een uur lang bij 0° geroerd. Hierna werd een monster uit de oplossing genomen, en door verdamping van de toluol het zwavelgehalte bepaald.

De resultaten zijn in Tabel I aangegeven. In figuur 1 is de oplosbaarheid van de zwavel, na verwarming, als funktie van de samenstelling van het mengsel, graphisch voorgesteld.

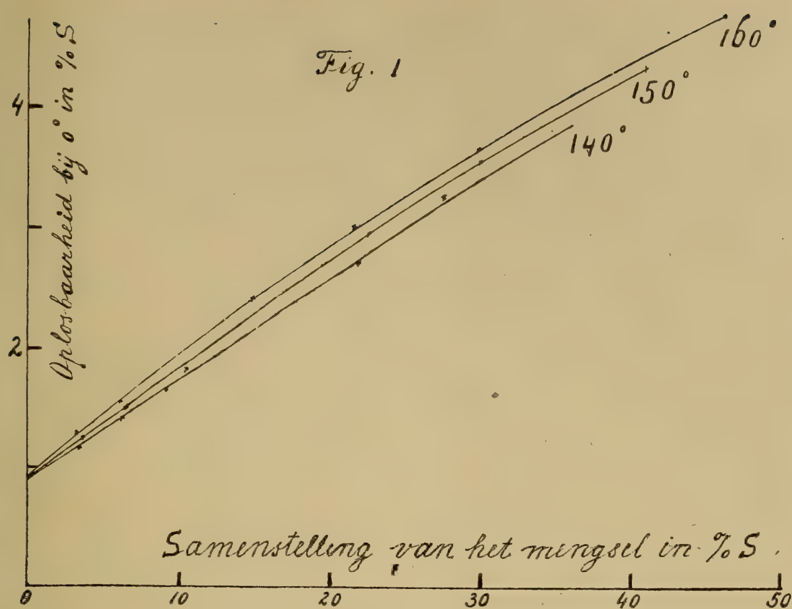
TABEL I.

140°		150°		160°	
Samenstelling v. d. oplossing	Oplosbaarheid bij 0°	Samenstelling v. d. oplossing	Oplosbaarheid bij 0°	Samenstelling v. d. oplossing	Oplosbaarheid bij 0°
3.4 %	1.18 %	3.6 %	1.24 %	3.2 %	1.24 %
6.2	1.42	6.6	1.50	6.2	1.54
9.2	1.64	10.6	1.79	15.0	2.40
22.0	2.69	22 6	2.96	21.6	3.00
27.6	3.23	30.1	3.54	30.0	3.64

De lijnen voor 140°, 150° en 160° houden bij ongeveer 36, 41, 47 % zwavel op, daar mengsels met een hooger zwavelgehalte bij deze temperaturen niet homogeen zijn. [1])

---

[1]) Kruyt. Zeitschr. f. physik. Chemie 65, 502, (1909).



3. *Het evenwicht* $S_\lambda \rightleftarrows S_\pi$ *in oplossingen in toluol.*

Uit de oplosbaarheid van rhombische zwavel in toluol, na verwarming van de oplossing, kan de hoeveelheid S_π berekend worden, die in de oplossing aanwezig is. Daardoor kent men dus het evenwicht $S_\pi \rightleftarrows S_\lambda$ in een oplossing van gegeven samenstelling bij een gegeven temperatuur.

Noemt men de oplosbaarheid van rhombische zwavel bij 0° S, dan wordt het S_π-gehalte van de oplossing gegeven door:

$$S_\pi = 0.68\ (S - 0.92)$$

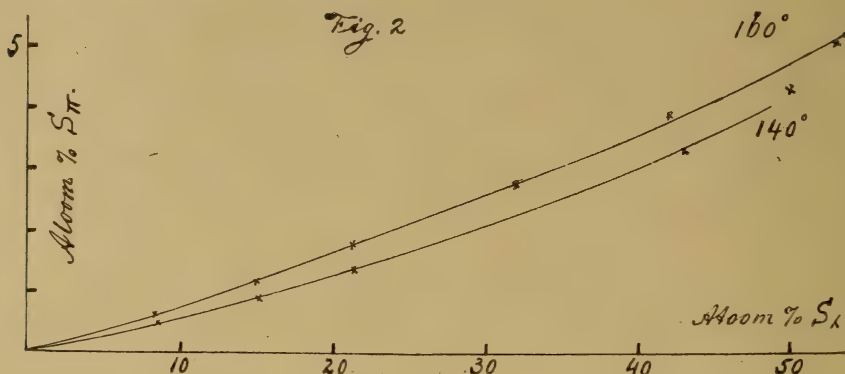
(4[de] mededeeling blz. 341). Op deze wijze vindt men, dat bij evenwicht de hoeveelheden S_π en S_λ aanwezig zijn, die in tabel II zijn

TABEL II.

140°		150°		160°	
S_λ	S_π	S_λ	S_π	S_λ	S_π
8.6	0.51	9.2	0.63	8.1	0.63
15.2	0.97	16.0	1.11	15.0	1.20
21.4	1.39	24.2	1.67	31.9	2.82
43.0	3.37	43.7	3.90	42.1	3.96
50.3	4.39	53.2	4.96	53.0	5.13

aangegeven. Deze waarden zijn, om ze beter met de waarden in chloorzwavel te kunnen vergelijken, uitgedrukt in atoomprocenten.

In Figuur 2 zijn deze evenwichtslijnen voor 140° en 160° op rechthoekig koördinatenpapier geteekend. Uit deze lijnen blijkt, dat bij 160° het S_π-gehalte slechts weinig hooger is dan bij 140°. In dit temperatuurtrajekt vindt dus geen belangrijke evenwichtsverschuiving plaats.



De lijnen zijn van onderen gezien bol, d. w. z. dat bij toenemend totaalzwavelgehalte de relatieve hoeveelheid S_π sterker toeneemt dan de relatieve hoeveelheid S_λ. Daaruit volgt, dat de aanwezige toluol het evenwicht naar den kant van S_λ verschuift. In zeer verdunde oplossing, waar de hoeveelheid toluol praktisch konstant is, moet het evenwicht bij toenemende verdunning naar den kant van S_π verschuiven, daar het molekuul S_π kleiner is dan S_λ (4de mededeeling, blz. 369). De nauwkeurigheid van de proeven bij groote verdunning is echter niet voldoende om dit te konstateeren.

4. *Vergelijking van het evenwicht* $S_\lambda \leftrightarrows S_\pi$ *in toluol en in chloorzwavel.*

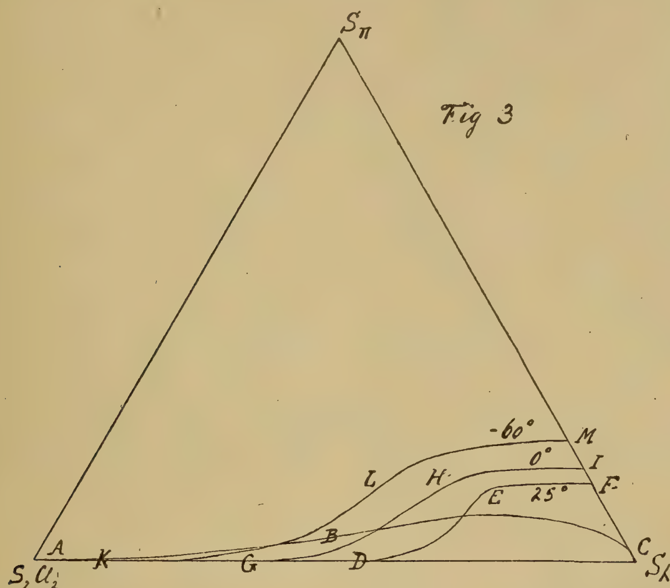
Om de hoeveelheid S_π in toluol te kunnen vergelijken met die in chloorzwavel, moeten ook voor deze laatste oplossingen uit de oplosbaarheid van rhombische zwavel de hoeveelheden S_π en S_λ berekend worden, die bij evenwicht aanwezig zijn. Dit is nu, zonder verdere vooronderstellingen omtrent het beloop van de oplosbaarheidslijnen van S_λ in mengsels van S_π met chloorzwavel, niet mogelijk.

Men kan, daar het beloop van deze oplosbaarheidslijnen onbekend is, slechts een waarschijnlijke ligging van het evenwicht $S_\lambda \rightleftarrows S_\pi$ in chloorzwavel aangeven, en wel op de volgende wijze:

Men neemt voor de evenwichtslijn $S_\pi \rightleftarrows S_\lambda$ een zekere ligging aan en konstrueert met deze lijn en de waarden van de oplosbaarheid in Tabel I van de eerste mededeeling, de oplosbaarheidslijnen voor 25°, 0° en —60°.

Uit den minder of meer waarschijnlijken vorm van de zoo gevonden oplosbaarheidslijnen, kan men dan besluiten, of de aangenomen evenwichtslijn minder of meer waarschijnlijk is.

Zoo is in figuur 3 aangenomen, dat de lijn van het evenwicht $S_\lambda \rightleftarrows S_\pi$ in chloorzwavel bij 100° denzelfden vorm heeft als in toluol bij 140°.



Deze lijn is $A\,B\,C$ in Figuur 3, het stuk $B\,C$ is geëxtrapoleerd, behalve het punt C. Uit deze lijn vindt men voor de oplosbaarheidslijnen bij 25° $D\,E\,F$, bij 0° $G\,H\,I$, bij —60° $K\,L\,M$.

Het beloop van deze oplosbaarheidslijnen is zeer onwaarschijnlijk. In de eerste plaats zou, volgens deze lijnen, de oplosbaarheid van S_λ in chloorzwavel door S_π sterk verhoogd worden, vooral bij —60°. Bij zwavelkoolstof, waarin S_λ ongeveer evengoed oplost als in chloorzwavel, wordt daarentegen de oplosbaarheid van S_λ maar weinig door S_π verhoogd (3[de] mededeeling 2, 3, 4). Men kan daarom niet aannemen, dat door toevoeging van S_π de oplosbaarheid van S_λ zoo sterk verhoogd wordt, als in Figuur 3 geteekend is.

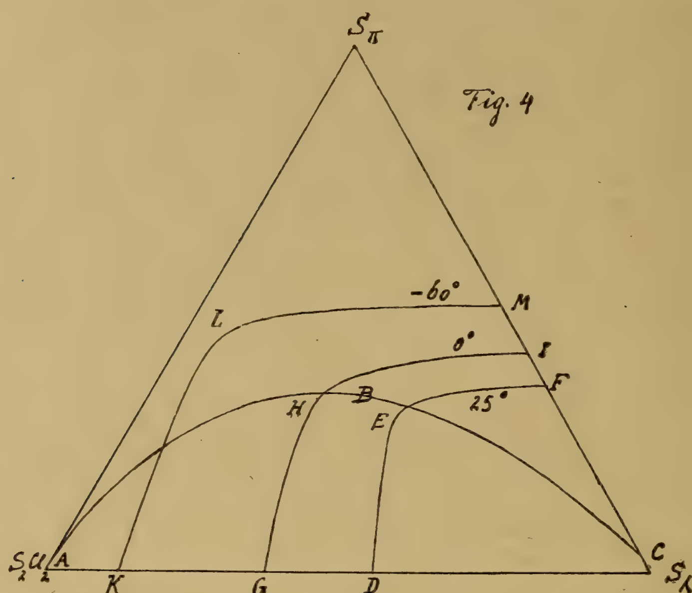
In de tweede plaats liggen de punten M I en F, die de oplosbaarheid van S_λ in zuivere S_π bij — 60°, 0°, en 25° aangeven, zeer dicht bij elkaar en bij een zeer hoog S_λ-gehalte.

Dit zou willen zeggen, dat rhombische zwavel zelfs bij — 60° een oplosbaarheid in S_π zou bezitten van 77 %. Ook dit is onwaarschijnlijk, daar in de beste oplosmiddelen, chloorzwavel en zwavelkoolstof, de oplosbaarheid bij dezelfde temperatuur slechts ongeveer 10 % bedraagt.

Men moet dus de evenwichtslijn $S_\lambda \rightleftarrows S_\pi$ in chloorzwavel zoo teekenen, dat de oplosbaarheidslijnen bij D, G en K steiler loopen, en dat de punten F, I en M verder uit elkaar komen te liggen.

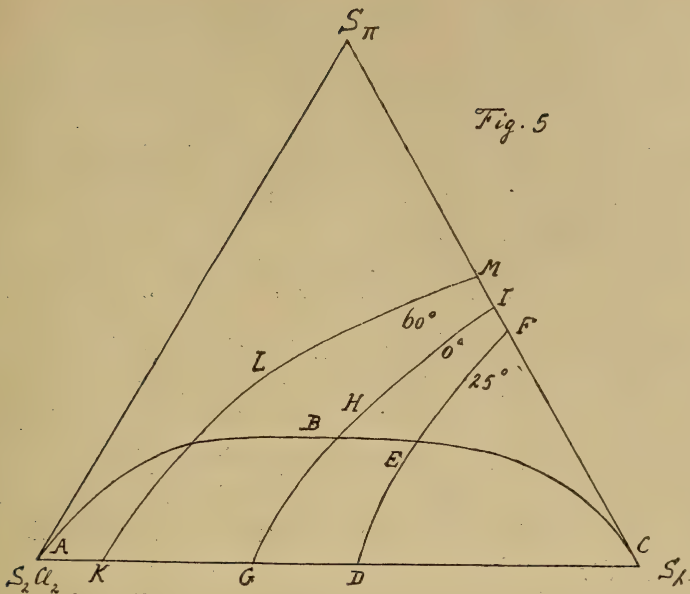
Hieraan wordt door Figuur 4 voldaan.

De hier geteekende ligging van de oplosbaarheidslijnen is echter ook niet waarschijnlijk, daar hier, door toevoeging van niet te groote



hoeveelheden S_π, de oplosbaarheid van S_λ in chloorzwavel verminderd zou worden.

Geeft men echter de homogene evenwichtslijn een vorm, zooals ABC in Fig. 5 vertoont, dan komt men tot een aannemelijken vorm van de oplosbaarheidslijnen. Het is daarom waarschijnlijk, dat in figuur 3 de lijn van het evenwicht $S_\lambda \rightleftarrows S_\pi$ te laag ligt, in figuur 4 te hoog, en dat figuur 5 wel ongeveer de juiste ligging aangeeft. Men kan daarom aannemen, dat het evenwicht $S_\pi \rightleftarrows S_\lambda$ in chloorzwavel bij 100° in een mengsel van 50 at. °/₀ totaalzwavel bij ongeveer 25 °/₀ S_π ligt. In toluol bevat het evenwichtsmengsel bij 140° nog geen 5 at. °/₀ S_π. Chloorzwavel heeft dus een specifiek gunstigen invloed op de vorming van S_π. Dat dit niet uitsluitend veroorzaakt wordt door de grootere oplosbaarheid van S_λ in chloorzwavel, blijkt uit een in de derde mededeeling, blz. 26, vermelde waarneming. Daar werd gevonden, dat een oplossing in zwavelkoolstof met 56 at. °/₀ totaalzwavel bij 100° slechts ongeveer 3 at. °/₀ S_π bevat, wanneer het evenwicht $S_\pi \rightleftarrows S_\lambda$ zich heeft ingesteld.



De hoeveelheid S_π, die zich in zwavelkoolstof vormt, is dus veel geringer dan in chloorzwavel, en van dezelfde grootte-orde als in totuol.

Scheikundig Laboratorium der Universiteit.

Amsterdam, Juni 1917.

Physiologie. — De Heer VAN RIJNBERK biedt eene mededeeling aan van den Heer S. DE BOER: *„Over het kamerelectrogram van het kikkerhart"*. [1]).

(Mede aangeboden door den Heer WERTHEIM SALOMONSON).

Uit mijn vroegere onderzoekingen is gebleken, dat we de breedte van den R-uitslag van het kamerelectrogram als maat kunnen nemen voor de snelheid, waarmee de prikkeling door de kamer wordt voortgeleid [2]). Een afname van de prikkelgeleidingssnelheid komt tot uiting in een verbreeding van den R-uitslag, terwijl een smallere R-uitslag een toename van de prikkelgeleidingssnelheid door de kamer verraadt.

Wanneer we nu den invloed willen nagaan, dien de snelheid van de prikkelgeleiding heeft voor den vorm van het kamerelectrogram, dan kunnen we derhalve uit de breedte van den R-uitslag opmaken, of de prikkeling met meerdere of mindere snelheid door de kamer wordt vooortgeleid. We kunnen nu de snelheid der prikkelgeleiding doen afnemen door op een vervroegd tijdstip der hartperiode een extrasystole van de kamer op te wekken. Willen we echter het electrogram van zulk een vervroegde extrasystole van de kamer vergelijken met die der normale periodische kamersystolen, dan moet er aan den eisch voldaan worden, dat deze vervroegde kamersystole ontstaat door een prikkeling, die de kamer bereikt langs de atrio-ventriculaire verbindingssystemen. De intreeplaats van de prikkeling in de kamer moet bij zulk een vervroegde kamersystole dezelfde zijn als bij de normale periodische kamersystolen. Eerst dan kunnen we een vergelijking maken. Anders zou de vormverandering van het kamerelectrogram kunnen worden toegeschreven aan het feit, dat de prikkeling uitging van een andere plaats van de kamer (aan de oppervlakte van de kamer b.v. zooals bij extraprikkeling van deze hartafdeeling). We dienen dus op een vervroegd tijdstip der hartperiode een extraprikkel toe aan den boezem. Na de aldus verwekte extrasystole van den boezem, schrijdt de prikkeling langs

---

1) Deze onderzoekingen werden tevens medegedeeld in de vergadering van de Biologische sectie van het Genootschap ter bevordering van Natuur- Genees- en Heelkunde (Physiologendag) gehouden den 20sten December 1917.

2) Zeitschrift für Biologie Bd. 65 Seite 428 en Journal of Physiology. Vol 49 page 310.

de atrio-ventriculaire verbindingssystemen voort en doet een vervroegde kamersystole ontstaan. Hiervan kunnen we nu het electrogram vergelijken met die der normale periodische kamersystolen. Bij mijn onderzoek hierover in 1914 [1]) was mij al gebleken, dat de electrogrammen van die vervroegde kamersystolen R-uitslagen vertoonden, waarvan de breedte, vergeleken met die der normale periodische kamersystole, was toegenomen. Tevens stelde ik vast, dat de T-uitslagen dezer vervroegde kamersystolen in negatieven zin veranderd waren. [2])

Men kan verwachten, dat na de compensatoire pauze gedurende de postcompensatoire systole de snelheid der prikkelgeleiding was toegenomen en inderdaad bleek dit uit een afname van de breedte van den R-uitslag der bijbehoorende electrogrammen. De T-uitslagen dezer electrogrammen waren in positieven zin veranderd (een negatieve T-uitslag der periodische kamersystolen was kleiner geworden, een positieve T-uitslag grooter).

Veranderingen van de snelheid, waarmee de prikkeling door de kamer werd voortgeleid, kwamen derhalve tot uiting in de breedte van den R-uitslag en in de grootte en richting van den T-uitslag.

Gedurende het laatste jaar heb ik deze onderzoekingen voortgezet en systematisch nagegaan, welke veranderingen voor het kamerelectrogram tot stand kwamen, wanneer ik de snelheid der prikkelgeleiding wijzigde. Dit voortgezet onderzoek bestaat uit 3 gedeelten:

1. In de eerste plaats heb ik de prikkelgeleidingssnelheid doen afnemen door vergiftiging met digitalis of antiarine. Vóór de vergiftiging werd eerst een opname gedaan en dan, terwijl de vergiftiging voortschreed, met bepaalde tusschenpoozen telkens weer een opname, totdat halveering van het kamerrhythme optrad. Daar na de halveering van het kamerrhythme de snelheid der prikkelgeleiding plotseling weer toenam, werd direct weer een opname gedaan. Zoo kon ik de electrogrammen der kikkerharten vóór de vergiftiging vergelijken met die, welke opgenomen werden na de vergiftiging en nog voordat er rhythmeverstoringen optraden. De kamerelectrogrammen, die na de halveering van het kamerrhythme te voorschijn kwamen, werden in de eerste plaats vergeleken met de electro-

[1]) Zeitschr. für Biologie, Bd. 65, Seite 428, 1915.

[2]) Met de verandering van den T-uitslag in negatieven zin wordt bedoeld, dat een positieve T-uitslag der electrogrammen van de periodische kamersystolen gedurende een vervroegde kamersystole kleiner wordt of omslaat in een negatieven T-uitslag. Is daarentegen de T-uitslag der periodische kamersystolen reeds negatief, dan beteekent een vergrooting hiervan gedurende een vervroegde kamersystole ook een verandering in negatieven zin.

grammen, die onmiddellijk vóór de halveering opgenomen werden en tevens met de daarvoor geregistreerde kamerelectrogrammen.

2. Een tweede serie proefnemingen werd verricht bij kikkerharten, waarbij na de toediening der hiervoor vermelde vergiften reeds halveering van het kamerrhythme was opgetreden. Dit gehalveerde kamerrhythme werd dan door een inductieprikkel, zooals dat in mijne vroegere geschriften is vermeld, [1]) overgezet in het normale 2 maal zoo snelle. Het normale kamerrhythme werd weer overgezet in het gehalveerde. Zoo verkreeg ik in één opname de kamerelectrogrammen uit het normale en het gehalveerde kamerrhythme. Gedurende het normale kamerrhythme wordt de prikkeling veel langzamer door de kamer voortgeleid dan gedurende het gehalveerde, omdat het aantal kamerslagen in het eerste rhythme tweemaal zoo groot is als in het tweede. Een enkele maal werd een spontane rhythmewisseling bij het niet vergiftigde hart opgenomen.

3. In een derde serie proeven werden door extraprikkels aan de boezems toe te dienen, vervroegde kamersystolen opgewekt bij het niet vergiftigde kikkerhart. Ik riep dan in het begin van de prikkelbare kamerperiode en op een later tijdstip vervroegde kamersystolen te voorschijn. Zooals ik hiervoor reeds uiteenzette, waren de electrogrammen dezer vervroegde kamersystolen te vergelijken met die der periodische kamersystolen. Maar ook onderling werden de electrogrammen der vervroegde kamersystolen vergeleken. Gedurende de kamersystolen, die in den aanvang der prikkelbare kamerperiode werden opgewekt, werd de prikkeling langzamer door de kamer voortgeleid dan gedurende de kamersystolen, die op een later tijdstip der prikkelbare kamerperiode te voorschijn geroepen werden.

Deze 3 seriën proefnemingen verschaften me een ruim materiaal om daaraan den invloed der prikkelgeleidingssnelheid op den vorm van het kamerelectrogram te bestudeeren. Ik zal eerst deze 3 reeksen van proeven na elkaar aan de hand van eenige opnamen bespreken en daarna in een theoretische uiteenzetting mijn conclusies meedeelen en daaraan eenige beschouwingen vastknoopen over de beteekenis der verworven inzichten voor de electrophysiologie van het hart.

I. *Vergelijking der kamerelectrogrammen van kikkerharten vóór en na de vergiftiging met digitalis.*

De proeven werden op de volgende wijze verricht. De kikker werd opgespannen op een kurkplaat en daarna werd het hart op

---

[1]) Archives Néerlandaises de Physiologie de l'homme et des animaux Tome I, p. 271 et 502.

de gewone wijze blootgelegd en aan de punt gesuspendeerd. De uitslagen van den hefboom werden naast de electrogrammen, die na plaatsing van één onpolariseerbare electrode op de hartpunt en één op den boezem verkregen werden, op de gevoelige plaat gefotografeerd. Tevens werd in alle opnamen de tijd in $^1/_5$ sec. aangegeven. De proefnemingen der tweede en derde serie werden op gelijke wijze ingericht, maar daarbij werd tevens een prikkelaar tegen een der hartafdeelingen geplaatst en het oogenblik, waarop de prikkel werd toegediend, op de gevoelige plaat aangegeven door een signaal, dat in den primairen stroomkring van het inductieapparaat werd ingeschakeld. [1])

We zullen in deze en eveneens in de beide volgende serie opnamen in de eerste plaats de breedte (duur) van den R-uitslag nagaan, dan de grootte en de richting van den T-uitslag. We noemen een T positief, wanneer hij gelijk gericht is aan den R-uitslag, en negatief, wanneer hij daaraan tegengesteld gericht is. Vervolgens nemen we de verbindingslijn tusschen den R- en den T-uitslag in oogenschouw. Wanneer deze verbindingslijn verplaatst wordt in de richting van den R-uitslag, dan stijgt zij; zij daalt, wanneer zij verplaatst wordt in een richting, tegengesteld aan die van den R-uitslag. In deze mededeeling zal ik dus van de weergegeven opnamen alleen deze 3 gedeelten der kamerelectrogrammen nader toelichten.

Om niet te veel ruimte voor figuren in beslag te nemen, zal ik volstaan met hier een vijftal opnamen weer te geven, waarvan een vóór en vier na vergiftiging met digitalis dialysaat (Golaz).

In Fig. 1 zijn de suspensiecurven weergegeven van een kikkerhart en tevens de electrocardiogrammen (afleiding boezem-punt) vóór de vergiftiging. De T-uitslag is positief, de verbindingslijn tusschen den R- en den T-uitslag ligt boven de lijn, die den ruststand van de snaar aangeeft. Daarna spuit ik onder de dijhuid 12 druppels digitalis dialysatum in. Vijftien minuten na de inspuiting wordt onder overigens gelijke voorwaarden weer een opname gedaan (Fig. 2). Wanneer we de breedte van den R-uitslag van deze opname vergelijken met die van Fig. 1, dan zien we, dat zij belangrijk is toegenomen. Hieruit leeren we, dat de snelheid der prikkelgeleiding door de kamer verminderd is. De T-uitslag is nog positief, maar is zeer klein geworden en de verbindingslijn tusschen den R-uitslag en den T-uitslag valt nu ongeveer samen met den ruststand van de snaar.

Fig. 3 is 15 minuten na Fig. 2 opgenomen. De breedte van den

---

[1]) Bij sluiting van den primairen stroomkring maakte het signaal een uitslag naar beneden bij opening naar boven. De sluitingsslagen werden afgeblend, de openingsslagen naar het praeparaat toegeleid.

R-uitslag is nog sterk toegenomen [1]). De T-uitslag is nu sterk negatief en de verbindingslijn tusschen den R-uitslag en den T-uitslag ligt nu onder den ruststand van de snaar.

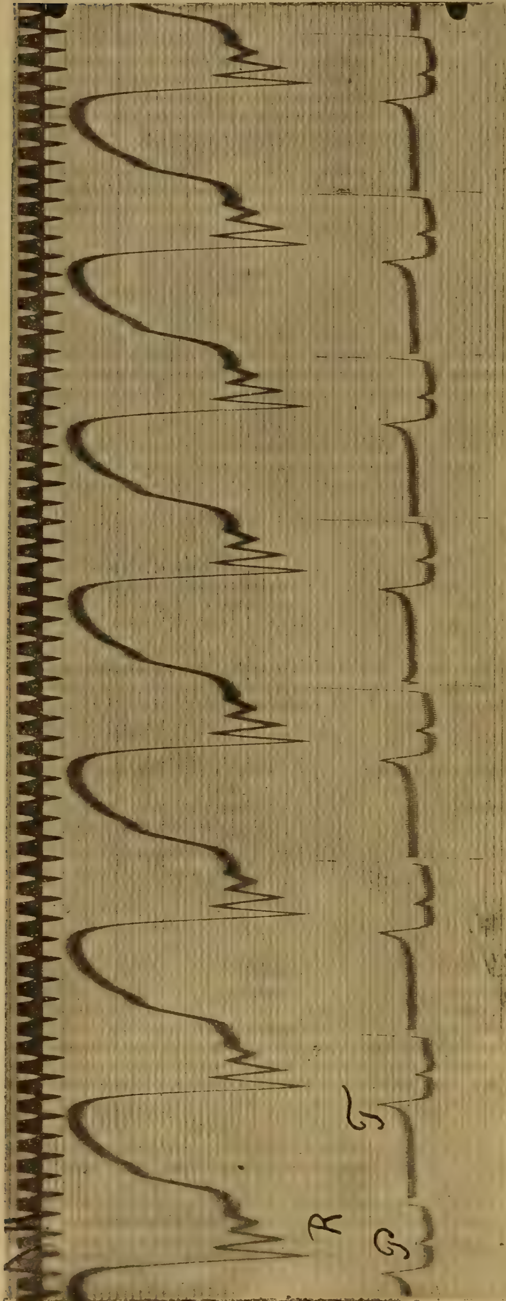


Fig. 1.

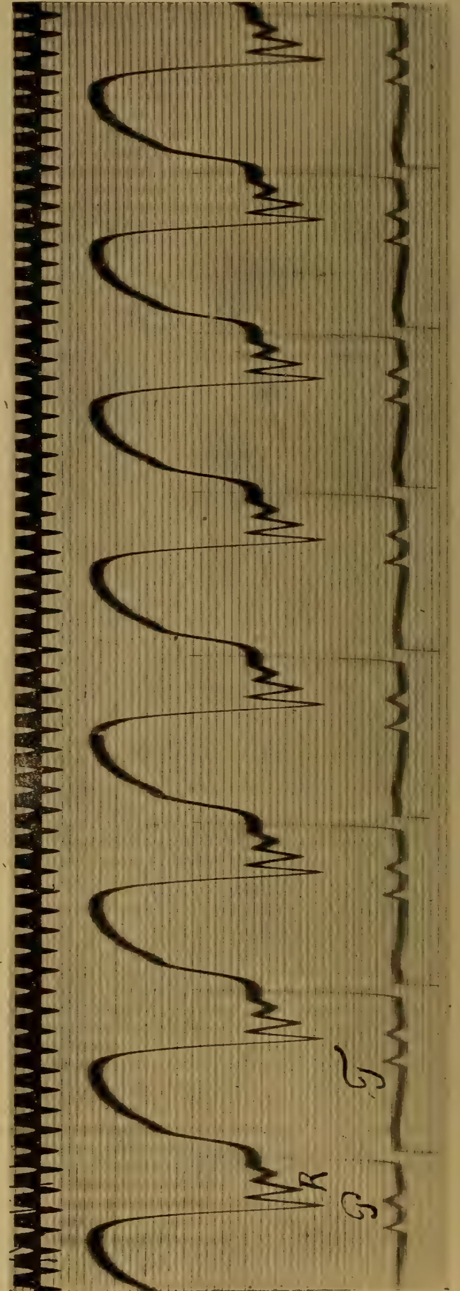


Fig. 2.

---

[1]) De tijd is op deze opname niet weergegeven, doch de valsnelheid van de plaat was dezelfde als in de vorige opnamen.

Fig. 4 werd weer 15 min. na Fig. 3 opgenomen. De R-uitslag is nu buitengemeen breed geworden. De T-uitslag is nu zeer sterk negatief en de verbindingslijn tusschen den R-uitslag en den T-uitslag is nog meer gedaald dan in de vorige opname.

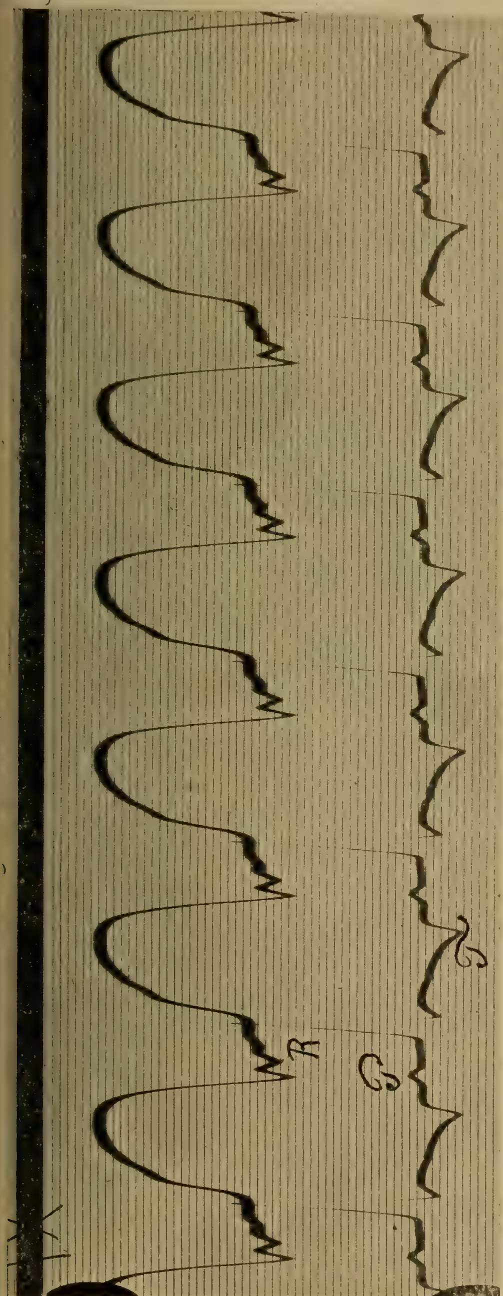


Fig. 3.

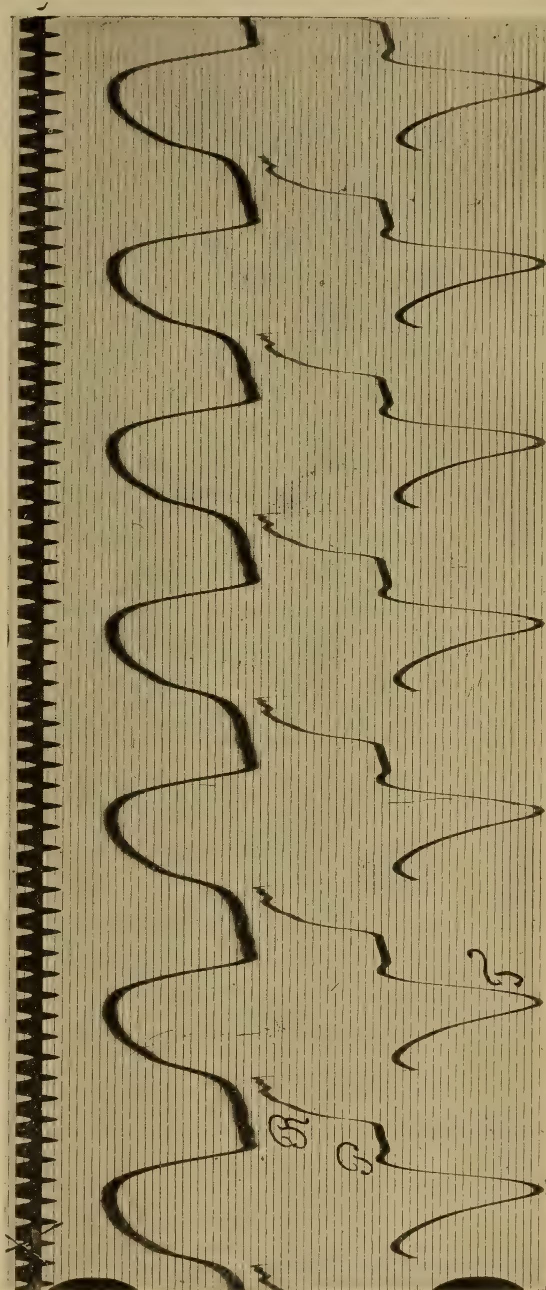


Fig. 4.

Fig. 5 werd 15 min. na Fig. 4 opgenomen. Intusschen is het rhythme van de kamer gehalveerd met dien verstande, dat na elke groote kamersystole nog een abortieve systole van de kamer voorkomt. Deze abortieve kamersystole geeft een klein, ongeveer driehoekig electrogram (*a*). Gedurende het gehalveerde kamerrhythme is de snelheid der prikkelgeleiding door de kamer weer sterk toegenomen. In overeenstemming hiermee is de R-uitslag weer veel smaller geworden. De T-uitslag is nog negatief, doch is aanmerkelijk kleiner dan in de vorige opname. De verbindingslijn tusschen den R-uitslag en den T-uitslag ligt voor een deel iets boven den ruststand van de snaar. Wanneer we Fig. 5 en Fig. 3 vergelijken, dan is in Fig. 5 de R-uitslag smaller dan in Fig. 3. In overeenstemming hiermee is de T van Fig. 5 ook kleiner dan die van Fig. 3 en ligt de verbindingslijn tusschen den R-uitslag en den T-uitslag in Fig. 5 in een hooger niveau dan in Fig. 3. Na de toediening van de 2 genoemde vergiften werden deze resultaten steeds door mij verkregen. Zoolang de vergiftiging voortschrijdt en nog voordat halveering van het kamerrhythme is opgetreden, neemt de snelheid der prikkelgeleiding door de kamer af. De breedte van den R-uitslag neemt dienovereenkomstig toe, de T-uitslag verandert in negatieven zin en de verbindingslijn tusschen den R-uitslag en den T-uitslag daalt[1]). Zoodra halveering van het kamerrhythme is opgetreden, neemt de snelheid der prikkelgeleiding weer toe; de breedte van den R-uitslag neemt af, de T-uitslag verandert in positieven zin en de verbindingslijn tusschen den R-uitslag en den T-uitslag stijgt.[2]).

II. *Kunstmatige en spontane rhythmewisselingen.*

Wanneer we een kikkerhart met veratrine, digitalis of antiarine vergiftigen, gaat na een zekeren tijd het rhythme van de kamer halveeren, doordat de duur van het refractaire stadium van de kamer toeneemt. We kunnen dan het gehalveerde kamerrhythme weer in het normale tweemaal zoo snelle overzetten, door een extraprikkel op het einde der diastole óf der pauze aan de kamer toe te dienen. Voor veratrine en digitalis werd dit reeds uitvoerig door

---

1) Wanneer na de vergiftiging kameralternans te voorschijn komt, dan zijn de verhoudingen door de gedeeltelijke kamerasystolie gedurende de kleine kamersystolen natuurlijk anders (zie verslag van den Physiologendag, 20 Dec. 1917). Hierover later uitvoeriger.

2) Van af fig 1 tot en met fig 5 neemt de breedte van den P-uitslag toe door de vergiftiging, terwijl het boezemrhythme gelijk gebleven is. In fig. 5 is dus de breedte van den R-uitslag afgenomen door de halveering van het kamerrhythme doch de breedte van den P-uitslag verder toegenomen daar het rhythme van den boezem onveranderd is gebleven.

mij behandeld, waarnaar ik hier verwijs.[1]) Doch hetzelfde geldt eveneens voor antiarine, waarover ik nog uitvoeriger mededeeling zal publiceeren. Het normale kamerrhythme kunnen we dan weer

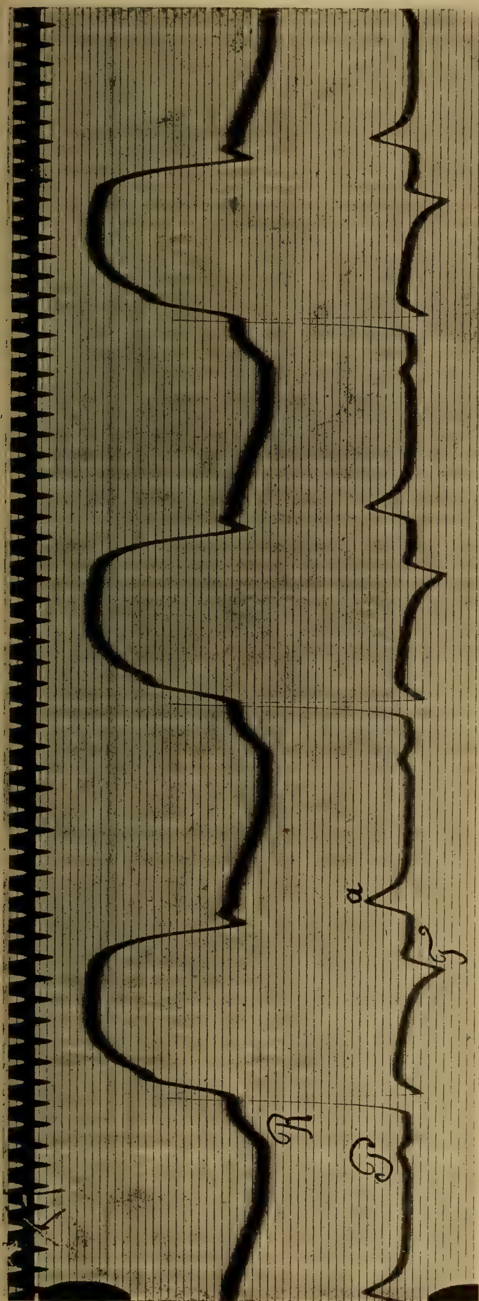


Fig. 5.

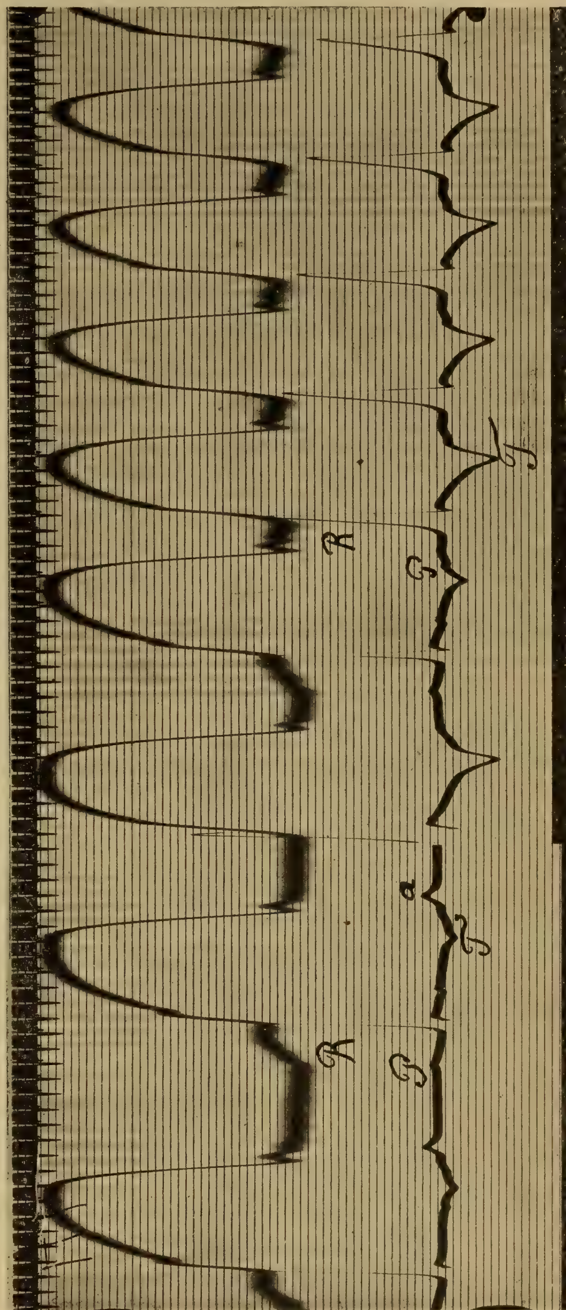


Fig. 6.

[1]) Arch. Néerl. de Physiol. loc. cit.

in het gehalveerde overzetten door in het begin van de kamersystole een extraprikkel aan den boezem of aan de kamerbasis toe te dienen. Gedurende het normale rhythme nu wordt de prikkel langzamer door de kamer voortgeleid dan gedurende het gehalveerde rhythme van de kamer. Het is toch duidelijk, dat de geleidbaarheid binnen de kamer gedurende het normale kamerrhythme, waarin in denzelfden tijdsduur tweemaal zooveel systolen van de kamer voorkomen als gedurende het gehalveerde kamerrhythme, slechter is dan na de halveering van het kamerrhythme.

Een voorbeeld van zulk een kunstmatige rhythmewisseling geef ik hier in Fig. 6 weer. In het begin van de fig. (de eerste 2 kamersystolen) is het rhythme van de kamer gehalveerd. Na elke groote kamersystole komt nog een uiterst kleine abortieve kamersystole voor, waarvan de kleine driehoekige electrogrammen door een *a* zijn aangegeven. Deze beide kamersystolen van het gehalveerde rhythme vertoonen kleine negatieve T-uitslagen en de verbindingslijn tusschen den R- en den T-uitslag ligt even beneden den ruststand van de snaar. Bij den uitslag van het signaal ontvangt de kamerbasis tegen het einde der pauze een extraprikkel, waarna een groote kamersystole volgt. Hierna wordt het normale rhythme van de kamer hersteld. De eerste kamersystole van dit normale kamerrhythme volgt nog op een tamelijk lange pauze, zoodat de prikkelgeleiding door de kamer nu nog maar weinig vertraagd is (vergelijk de breedte van den R-uitslag van deze systole met die van de beide voorafgaande systolen uit het gehalveerde kamerrhythme). Deze geringe vertraging komt echter reeds tot uiting in een vergrooting van den negatieven T-uitslag en in een daling van de verbindingslijn tusschen den R-uitslag en den T-uitslag. Tusschen de volgende kamersystolen zijn de pauzen sterk verkort en nu is de breedte der R-uitslagen sterk toegenomen. De kamerelectrogrammen vertoonen tevens groote negatieve T-uitslagen en de verbindingslijnen tusschen de R- en de T-uitslagen zijn sterk gedaald en gaan geleidelijk in de T-uitslagen over.

In Fig. 7 werd het gehalveerde kamerrhythme door een extraprikkel op de basis ventriculi overgezet in het normale en dit weer in het gehalveerde kamerrhythme. Ook hier was het gehalveerde kamerrhythme verkregen door vergiftiging met antiarine.

De eerste kamersystole van de figuur behoort nog bij het gehalveerde rhythme. Kort na het einde der diastole ontvangt de kamerbasis een extraprikkel, waardoor het gehalveerde kamerrhythme in het normale 2 maal zoo snelle wordt overgezet.

Wanneer we nu de kamerelectrogrammen dezer beide rhythmen

vergelijken, dan valt het direct op, dat de R-uitslagen gedurende het normale kamerrhythme veel breeder zijn dan bij het gehalveerde. In het gehalveerde kamerrhythme zijn de T-uitslagen negatief maar zeer klein en de verbindingslijn tusschen de R en de T verloopt even boven den ruststand van de snaar. In het normale kamerrhythme echter zijn de T-uitslagen ook negatief maar vrij groot en de verbindingslijn tusschen de R en de T verloopt nu onder den ruststand van de snaar.

Bij den 2[den] uitslag van het signaal naar boven ontvangt de basis ventriculi weer een prikkel, waardoor een kleine abortieve kamersystole ontstaat. Na de compensatoire pauze wordt door de postcompensatoire systole de kamer weer in het gehalveerde rhythme vastgezet. De kamerelectrogrammen hebben ook weer denzelfden vorm gekregen als in het begin van de figuur.

In Fig. 8 klopt aanvankelijk de kamer ook in het gehalveerde rhythme (na vergiftiging met antiarine). Bij 1 ontvangt de kamerbasis een extraprikkel, waardoor een extrasystole van de kamer ontstaat. Hierna blijft echter het gehalveerde kamerrhythme bestaan. Als daarna bij 2 de extraprikkel iets vroeger in de kamerperiode herhaald wordt, gelukt de overzetting naar het normale kamerrhythme, dat echter na 3 systolen spontaan weer overgaat tot het gehalveerde. Gedurende het gehalveerde rhythme komen weer kleine abortieve kamersystolen voor, waarvan de driehoekige electrogrammen door een *a* zijn aangeduid. Gedurende het gehalveerde kamerrhythme is de T-uitslag positief en bevindt de verbindingslijn tusschen de R en de T zich boven den ruststand van de snaar. Bij het snellere normale kamerrhythme zijn de R-uitslagen sterk verbreed, de T is sterk negatief en de verbindingslijn tusschen de R en T is ver onder den ruststand van de snaar gedaald.

Niet alleen bij vergiftigde harten vinden we deze verhoudingen, doch ook niet-vergiftigde kikkerharten vertoonen dezelfde verschijnselen. Dit leert ons Fig. 1 van een mijner vorige mededeelingen. [1]) Daarin zien we een spontanen overgang van het normale kamerrhythme naar het gehalveerde bij een niet vergiftigd hart. In beide rhythmen zijn de T-uitslagen positief, maar die van het gehalveerde rhythme zijn grooter dan die van het 2 maal zoo snelle normale.

Gedurende het gehalveerde rhythme neemt in deze figuur vanaf de 1[ste] tot en met de 3[de] systole de breedte van den R-uitslag af en de hoogte van den T-uitslag toe. Van een verbindingslijn tusschen

---

[1]) Koninkl. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Verslag van de gewone vergadering der Wis- en Natuurk. Afdeeling van 30 Juni 1917 Deel XXVI blz. 424.

de R en de T is in deze figuur niets te bespeuren, omdat de T direct aan de R aansluit.

Nog moge fig. 9 hier een plaats vinden. Deze vertoont bigeminus-groepen, na vergiftiging met veratrine, ontstaan door het uitvallen

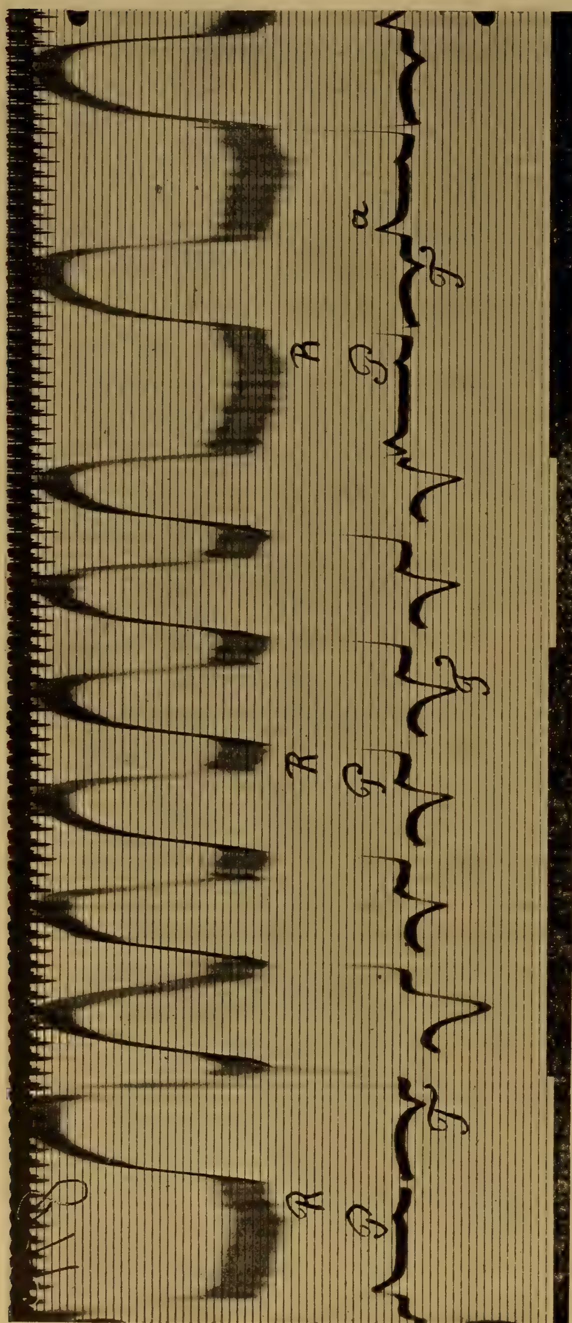


Fig. 7.

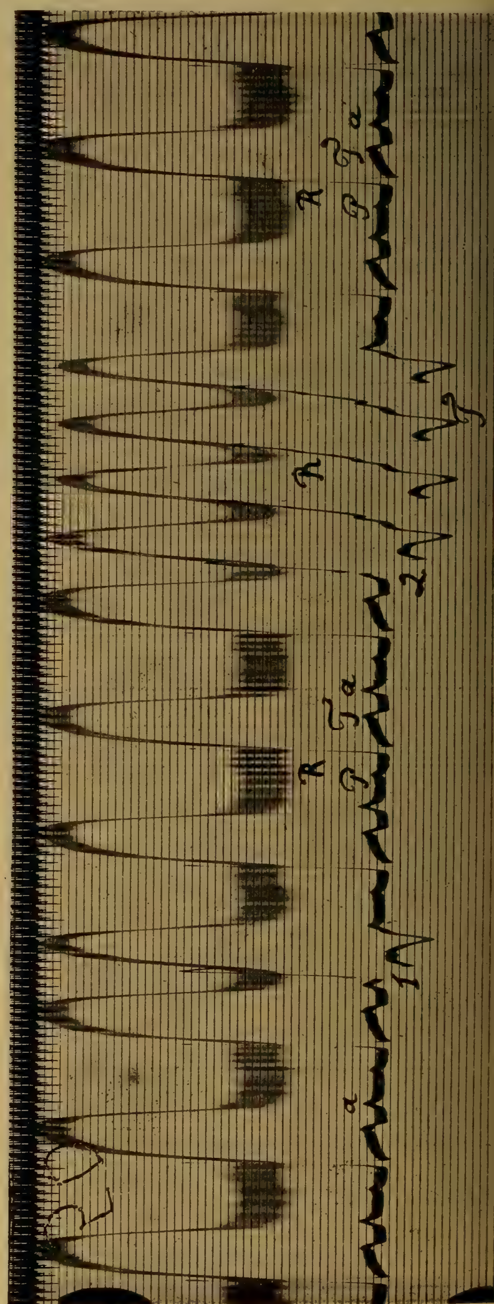


Fig. 8.

van iedere derde boezem- en kamersystole. Gedurende de tweede kamersystole van elke groep is de prikkelgeleiding door de kamer sterker vertraagd dan gedurende de eerste. Dit blijkt uit den breederen R-uitslag van de tweede kamersystole. Maar ook de T-uitslag is veel

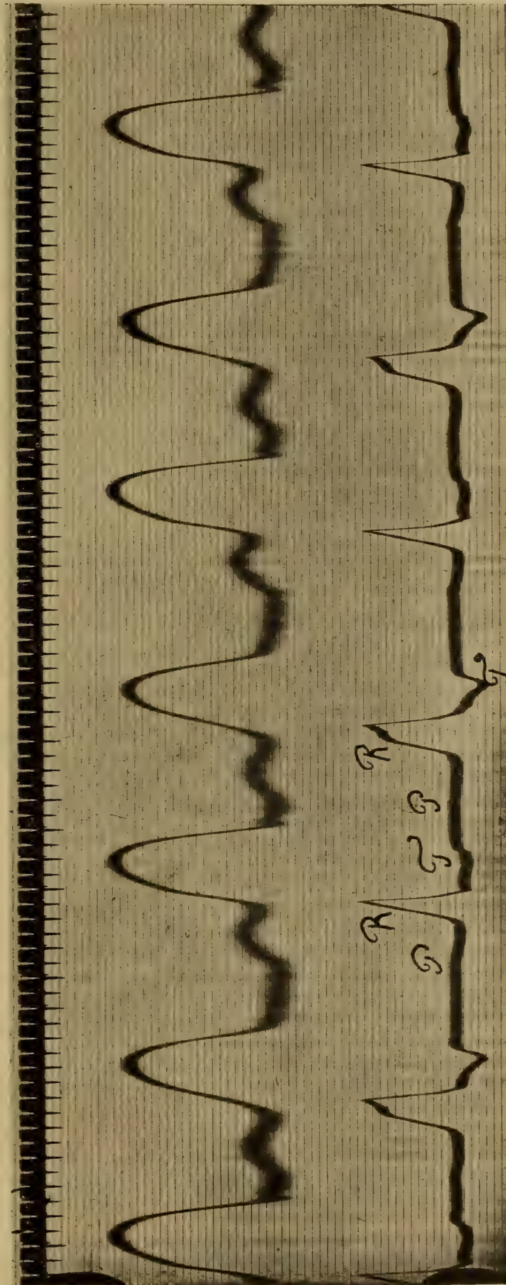


Fig. 9.

sterker negatief en de verbindingslijn tusschen de R en de T is sterker gedaald.

Ook de bigeminusgroepen, die ik in 1915 [1]) publiceerde, vertoonen analoge verhoudingen. De R-uitslag van de 2de systole is hier breeder en de positieve T-uitslag kleiner dan van de 1ste systole van elke groep.

III. *De electrogrammen der vervroegde kamersystolen.*

Over deze serie proefnemingen kan ik kort zijn. In een vroegere mededeeling [2]) werden deze reeds vermeld en met figuren toegelicht. De vervroegde kamersystolen werden te voorschijn geroepen door extraprikkeling van de boezems, waardoor extrasystolen dezer hartafdeelingen ontstonden. Na zulk een extrasystole zette de prikkeling zich langs de atrio-ventriculaire verbindingssystemen voort naar de kamer, die daardoor op een vervroegd tijdstip der kamerperiode tot contractie werd gebracht.

De intredeplaats der prikkeling bij deze vervroegde kamersystolen was dus dezelfde als bij de normale periodische kamersystolen. Daarom konden we de electrogrammen dezer vervroegde kamersystolen zonder meer vergelijken met die der periodische kamersystolen. Het is duidelijk, dat de snelheid der prikkelgeleiding door de kamer gedurende de vervroegde kamersystolen geringer was dan bij de periodische kamersystolen en de vertraging was des te sterker, naarmate een kamersystole meer vervroegd was. In overeenstemming hiermee was de R-uitslag van de kamerelectrogrammen der vervroegde systolen breeder dan die der periodische kamersystolen en wel des te breeder, naarmate de vervroeging sterker was. De T-uitslag van een vervroegde kamersystole veranderde in negatieven zin en wel des te sterker, naarmate de kamersystole meer vervroegd was. De verbindingslijn tusschen de R en de T was bij een vervroegde kamersystole gedaald; deze daling was des te sterker, naarmate de kamersystole meer vervroegd was. Bij de postcompensatoire systole waren deze verhoudingen precies omgekeerd. Dan was de snelheid der prikkelgeleiding verbeterd, de R-uitslag smaller, de T-uitslag in positieven zin veranderd en de verbindingslijn tusschen de R en de T gestegen.

Met deze korte aanduidingen zal ik hier volstaan. Voor nadere bijzonderheden vergelijke men de Figuren 6, 7, 8, 9 en 10 van mijn mededeeling [3]).

---

[1]) S. DE BOER: Die Folgen der Extrareizung für das Elektrogramm des Froschherzens. Zeitschrift für Biologie, Bd. 65, 1915, Seite 440, Fig. 8.

[2]) Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Verslag van de gewone Vergadering der Wis- en Natuurk. afdeeling van 30 Juni 1917, Deel XXVI bldz. 422.

[3]) De electrogrammen, verkregen na extraprikkeling van de kamerbasis en -punt,

IV. *Theoretische uiteenzetting.*

Uit de hiervoor beschreven drie seriën van proefnemingen is het ten duidelijkste gebleken, dat er een constant voorkomend verband bestaat tusschen de breedte (duur) van den R-uitslag (snelheid der prikkelgeleiding door de kamer) eenerzijds en de grootte en richting van den T-uitslag en het niveau, waarop zich de verbindingslijn tusschen R en T bevindt, anderzijds. Neemt de duur van den R-uitslag toe, dan verandert de T-uitslag in negatieven zin en daalt de verbindingslijn tusschen de R en de T. Neemt daarentegen de duur van de R-uitslag af, dan verandert de T in positieven zin en stijgt de verbindingslijn tusschen de R en de T. De veranderingen, die de T-uitslag ondergaat, waren me reeds duidelijk geworden door de onderzoekingen, die ik in 1914 verrichtte. Ik meen nu ook de veranderingen, die de verbindingslijn tusschen de R en de T ondergaat, nader te kunnen toelichten en zoo de hiervoor vermelde proefnemingen onder één gezichtspunt te kunnen brengen.

Het normale kamerelectrogram bestaat in hoofdzaak uit een R- en een T-uitslag. We laten hier dan den Q- en S-uitslag buiten bespreking, omdat het voorkomen daarvan aan onze beschouwingen niets afdoet. Deze R- en T-uitslag zijn ontstaan door interferentie van de basale met de apicale negativiteit. De uitslag naar boven, waarmee het kamerelectrogram begint, ontstaat, doordat de negativiteit van de basis begint of in den aanvang overheerscht. Korten tijd daarna begint de apicale negativiteit (of neemt de apicale negativiteit toe) en voert de snaar naar den ruststand terug. Dan zijn gedurende eenigen tijd de basale en apicale negativiteiten in evenwicht en blijft de snaar in den ruststand.

Daarna ontstaat de T-uitslag; is deze positief, dus gelijk gericht aan den R-uitslag, dan komt dit hierdoor, dat de basale negativiteit langer duurt dan de apicale of doordat de basale negativiteit aan het eind de apicale overheerscht. Wanneer de T-uitslag negatief is, dus tegengesteld gericht aan den R-uitslag, dan duurt de apicale negativiteit langer dan de basale of wel dan overheerscht aan 't slot de apicale negativiteit de basale. In Fig. 10 heb ik het ontstaan van de R en de positieve T weergegeven door interferentie van de basale negativiteit *a—b—c* met de apicale negativiteit *e—f—g*. Wanneer nu de snelheid der prikkelgeleiding afneemt, dan zal de apicale negativiteit later na den aanvang van de basale negativiteit beginnen (of toenemen) en de snaar naar den ruststand terugvoeren.

zal ik in een uitvoeriger mededeeling nader uiteenzetten. Hierbij kunnen we de electrogrammen der meer en minder vervroegde alleen onderling vergelijken en niet met die der periodische kamersystolen. (Zie Fig. 6, 7 en 10 der vorige mededeeling).

De ruststand van de snaar wordt door de geleidingsvertraging nu op een later tijdstip bereikt. Daardoor neemt de breedte van den R-uitslag toe. Maar ook het verdere gedeelte van het kamerelectrogram

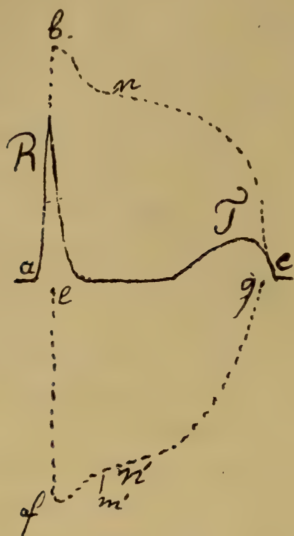


Fig. 10.

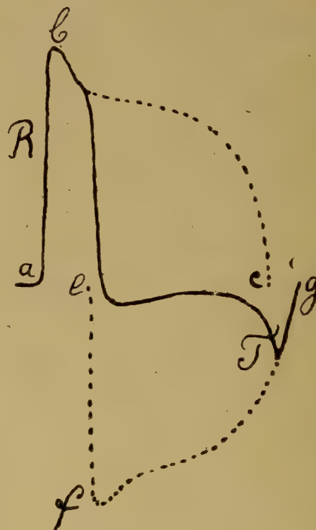


Fig. 11.

wordt door de geleidingsvertraging sterk beïnvloed. Dit moge het schema van Fig. 11 verduidelijken De basale en apicale negativiteiten bestaan hierin uit dezelfde curven als die van fig. 10, maar de apicale negativiteit is nu verder naar achteren verschoven.

Punt *e* ligt nu veel verder van *a* af dan in fig. 10. Wat is nu het gevolg van deze verschuiving van de apicale negativiteit? In de eerste plaats, dat aan 't einde van het electrogram de apicale negativiteit gaat overwegen en daardoor de T negatief wordt. Was de geleidingsvertraging minder sterk geweest, dan zou dit de positieve T alleen maar verkleind hebben. Maar ook de verbindingslijn tusschen de R en de T is gedaald. Ook dit is begrijpelijk. Terwijl in fig. 10 op een gegeven oogenblik de basale negativiteit *n* interfereert met een even sterke apicale negativiteit n^1, blijft daardoor de snaar in den ruststand.

Wanneer nu door de geleidingsvertraging de apicale negativiteit verschoven wordt naar 't einde van het electrogram, dan interfereert het basale punt *n* niet meer met n^1, doch met m^1, dat verder van den ruststand verwijderd is. Dit nu geldt na geleidingsvertraging voor alle punten der basale negativiteit. Deze interfereeren dus alle met sterkere apicale negativiteiten dan vóór de vertraging. Daarom daalt de verbindingslijn tusschen de R en de T. Deze eenvoudige constructie leert ons, waarom bij geleidingsvertraging niet alleen de

R-uitslag verbreedt, maar ook de T in negatieven zin verandert en de verbindingslijn tusschen de R en de T daalt.

Een duidelijke toelichting voor de experimenteele gegevens.

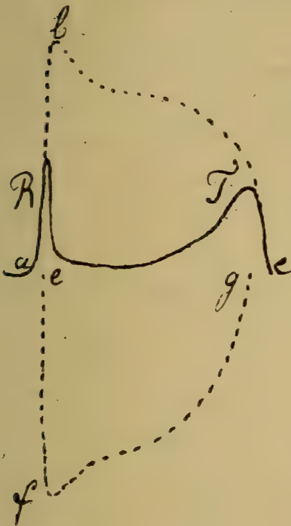


Fig. 12.

Omgekeerd zal bij versnelling der prikkelgeleiding de R-uitslag smaller worden en de apicale negativiteit in tegengestelde richting verschuiven en wel naar voren. Dan zal elk punt van de curve der basale negativiteit met een kleinere apicale negativiteit interfereeren dan vóór de versnelling. Het resultaat is dan een stijging van de verbindingslijn tusschen de R en de T en een vergrooting van de T, zooals 't schema van fig. 12 aangeeft [1]).

Een enkel woord nog over de hoogte van de R. Wanneer de geleidingssnelheid van de kamer zoo groot is, dat de apicale negativiteit den aanvankelijken uitslag van de snaar reeds weer naar den ruststand terugvoert, vóórdat de volle basale negativiteit tot ontwikkeling is gekomen, dan zal bij een vertraging van de geleiding, de hoogte van den R-uitslag toenemen. Zoo zijn deze verhoudingen ook in 't schema fig. 10 weergegeven.

Is daarentegen de maximale basisnegativiteit bereikt, vóórdat de apicale negativiteit de snaar naar den ruststand terugvoert, dan zal een vertraging van de geleiding de hoogte van de R niet meer doen toenemen, doch alleen den top ervan verbreeden. Deze verhoudingen vinden we bij het kikkerhart na de verbloeding. [2]) In een uitgebreider mededeeling hoop ik hierop uitvoeriger terug te komen.

Het spreekt vanzelf, dat de vorm van het kamerelectrogram niet alleen bepaald wordt door de snelheid der prikkelgeleiding. In een vroegere mededeeling van mijn hand, toonde ik de vormverandering ervan aan door gedeeltelijke asystolie van de kamer. [3]) Dan kan ook de vorm ervan nog veranderen door 't meer of minder monophasisch

---

[1]) In de schema's van fig. 11 en 12 heb ik voor de basale en apicale componenten dezelfde gebruikt als in Fig. 10. Het spreekt vanzelf, dat door verandering der prikkelgeleidingssnelheid deze beide componenten ook veranderen. Daar voor beide deze veranderingen in gelijken zin zijn, zijn de resultaten toch, als in fig. 11 en 12 is weergegeven.

[2]) Zeitschrift für Biologie, Bd. 65, Seite 428.

[3]) Archives Néerlandaises de Physiologie de l'homme et des animaux, Tome I, p. 27, 1916 en Zentralblatt für Physiologie, Bd. 30, Seite 149, 1915.

zijn der afleiding (door 't dooden van het hartweefsel onder een afleidingselectrode).

Over de gevolgen der hiervoor ontwikkelde inzichten, wil ik me in deze korte mededeeling tot een paar opmerkingen bepalen.

In de eerste plaats over de atypische kamerelectrogrammen. Hierbij zijn de verhoudingen als in Fig. 11, tenminste bij het rechtszijdige type nl. een hooge, breede R, daling van de verbindingslijn tusschen R en T en een negatieve T. Bij zulk een electrogram is dus de apicale negativiteit naar achteren verschoven. [1]) Dit kan door geleidingsvertraging, maar in casu zal de langere weg, die de prikkel heeft af te leggen wel de oorzaak zijn. In het licht dezer onderzoekingen is de vorm der atypische electrogrammen ons duidelijk.

In de tweede plaats: Krachtige harten hebben een grooten positieven T-uitslag. Ook dit is begrijpelijk, daar krachtige harten een goed geleidingsvermogen voor den prikkel bezitten. Daarbij bestaat dus een sterke overdekking van de basale en apicale negativiteit en komt daardoor aan 't slot de basale negativiteit sterk tot uiting.

Tenslotte wordt de sterke variabiliteit van den T-uitslag in dien zin bepaald door de prikkelgeleidingssnelheid als hierboven is uiteengezet.

Met deze korte opmerkingen zal ik hier volstaan en in een uitgebreider mededeeling deze en verdere gevolgen dezer onderzoekingen nader toelichten.

Amsterdam, October 1917. *Physiologisch Laboratorium.*

---

[1]) Voor de onderhavige kwestie komt het er niet op aan, of we hierbij te doen hebben met de basale en apicale negativiteit of met de negativiteit van de linker- en rechterkamer. Wanneer de beide negativiteiten minder samen vallen, doordat een der beide later aanvangt, dan ontstaat de atypische vorm van het kamerelectrogram.

Scheikunde. — De Heer P. VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van den Heer N. SCHOORL en Mej. A. REGENBOGEN: „*Herziening der tabellen voor de sterkte van spiritus.*"

(Mede aangeboden door den Heer ERNST COHEN).

In ons land zijn voor de afleiding van de sterkte van spiritus[1]) uit zijn soortelijk gewicht en temperatuur, officieel enkel de tabellen in gebruik, welke in 1860 door E. H. VON BAUMHAUER, toenmalig hoogleeraar te Amsterdam met zijn assistent VAN MOORSEL zijn bewerkt en waarvan de grondslagen zijn neergelegd in eene door de Kon. Akademie van Wetenschappen uitgegeven Verhandeling (1860) terwijl tabellen in extenso berekend voor het gebruik van vochtwegers ter bepaling van het soortelijk gewicht, zijn verschenen in 1861 te Amsterdam. Tevens zijn door het Departement van Financiën, naar aanleiding van de wet van 1862, betreffende den accijns op het gedistilleerd en het Kon. Besluit en de Resolutie van 1863 ter uitvoering van deze wet, de tafels ter bepaling van de percenten zuiveren alcohol in gedistilleerd, volgens de aanwijzingen van den honderddeeligen vochtweger en thermometer uitgegeven, welke tafels evenzeer op de gegevens van VON BAUMHAUER berusten. Deze tafels worden nog steeds door de ambtenaren van den accijns gebruikt.

De Nederlandsche Pharmacopee heeft sedert hare Derde Uitgave (1889) eveneens de Tabellen van VON BAUMHAUER voor spiritus bij 15° opgenomen. Aan een van ons werd door de Pharmacopee-Commissie, met het oog op de voorbereiding eener nieuwe Uitgave der Nederlandsche Pharmacopee, de herziening dezer spiritus-tabellen opgedragen,

In andere landen zijn de tabellen van VON BAUMHAUER, hoewel deze ook door hem in het Duitsch zijn uitgegeven, niet in gebruik gekomen. In sommige landen zijn de officieele tabellen nog die van GAY-LUSSAC (1824); in de meeste zijn het tabellen welke berekend zijn uit de waarnemingen van MENDELEJEFF (1869), welke in nauwkeurigheid die van VON BAUMHAUER verre hebben overtroffen. Ten slotte zijn door OSBORNE en MAC KELVY in 1911 tot 1913 aan het Bureau of Standards te Washington, nieuwe metingen verricht, welke op groote nauwkeurigheid aanspraak maken.

---

[1]) De term „spiritus" is, in overeenstemming met de Nederlandsche Pharmacopee hier steeds gebruikt voor mengsels van (aethyl-)alcohol en water.

Ter voldoening aan onze opdracht hebben wij in de eerste plaats met de beste daarvoor bekende hulpmiddelen, n.l. distillatie over CaO, schudden met versch geprecipiteerd Ag_2O en ten slotte distillatie over metallisch Ca, absoluten alcohol gemaakt en vastgesteld dat deze bij gefractioneerde distillatie met den distillatie-opzet van HAHN (1910) geen fracties van verschillend soort. gewicht opleverde, het beste criterium dat werkelijk al het water was verwijderd.

Vervolgens waren wij in de gelegenheid om den alcohol van twee verschillende bronnen van herkomst met elkaar te vergelijken, n.l. van de „Supra-Graanspiritus" en „Prima Graan ($^1/_3$) en Melasse ($^2/_3$) gemengd", beide afkomstig van de Delftsche Gist- en Spiritusfabriek. Door MENDELEJEFF is destijds enkel van den absoluten alcohol uit graanspiritus nauwkeurig het soort. gewicht bepaald. Ons onderzoek heeft aangetoond dat er in dit opzicht geen verschil is met melasse-spiritus.

Ten slotte waren wij in de gelegenheid voor de bepaling van het soortelijk gewicht eene nauwkeuriger methode te gebruiken dan vroegere onderzoekers door de toepassing van den door JOHNSTON en ADAMS (1912) voor de bepaling van het s.g. van vaste stoffen aangegeven picnometer. Door de wijze van sluiting van dezen picnometer met een vlak opgeslepen dekplaatje wordt de fout der meniscusvorming geheel vermeden terwijl ook geen correctie behoeft te worden aangebracht voor het gewicht van den damp der onderzochte stof, welke in den picnometer anders de ruimte tusschen vloeistofspiegel en stop vult. Wij gebruikten zulk een picnometer van ruim 100 cm., vulden dezen onmiddellijk aan den snavel van het distillatie-apparaat onder afsluiting van het vocht van de atmosfeer en brachten bij de wegingen de correcties aan ter herleiding op het luchtledige. Zoodoende konden de metingen tot in de vijfde decimaal van het soort. gewicht nauwkeurig worden gedaan, waarbij als hoofdzakelijke foutenbron de juiste instelling der temperatuur overbleef. Deze moet met eene nauwkeurigheid van 0.01° in den thermostaat geschieden want tengevolge van de groote uitzettingscoefficient van alcohol komt een verschil van 0,01° met een verschil van bijna 0,00001 in het soort. gewicht overeen. Doch bovendien moet de thermometer die ter vaststelling dezer temperatuur gebruikt wordt tot op 0,01° overeenstemmen met de internationale waterstofschaal. Van dit laatste waren wij niet volmaakt zeker daar wij slechts in de gelegenheid waren onzen thermometer te vergelijken met den besten, doch vrij ouden standaard-thermometer van het Metereologisch Instituut te de Bildt

Onze uitkomsten voor s.g. $\frac{15}{4}$ (l.l.) van alcohol zijn de volgende:

	„Supra Graan"	„Prima Graan (1/3) en Melasse (2/3) gemengd"
Enkel herhaalde distillatie over ongebluschte kalk. . .		0.79390
Laatste distillatie over metall. Ca.	0.79363	0.79360
Na tweede distillatie over metall. Ca	0.79363	

Gefractioneerde distillatie van den absoluten alcohol uit „Prima Graan (1/3) en Melasse (2/3) gemengd", in zes fracties.

	Waargenomen	Gemiddeld
Eerste fractie	0.79361	
	0.79361	0.79361
	0.79361	
Derde fractie	0.79359	
	0.79362	
	0.79361	0.79360
	0.79358	
	0.79360	
	0.79360	
Laatste fractie	0.79359	
	0.79359	0.79359

Vergelijking van het soort. gewicht van absoluten alcohol onmiddellijk na de laatste distillatie over calcium en verzadigen met droge lucht en ook nadat aan de luchtpomp opgeloste gassen waren uitgekookt:

vóór het uitkoken 0,79360
na het uitkoken 0,79362

Vergelijking van den alcohol „Supra Graan" en „Prima Graan en Melasse"-spiritus bij meest nauwkeurige temperatuurinstelling op 15° C. van de internationale waterstofschaal, waarbij het s.g. van water is 0,99913 (n. THIESEN c.s., 1900)

Wanneer men onze uitkomsten vergelijkt met de opgaven betreffende het s.g. van absoluten alcohol in de literatuur na 1860, dan

„Supra Graan"	„Prima Graan ($^1/_3$) en Melasse ($^2/_3$)"
0.79361	0.79361
0.79359	0.79360
0.79361	0.79359

moeten de waarnemingen vóór 1889 (invoering van de internationale waterstofschaal voor de temperatuur) omgerekend worden voor de temperatuur en de waarneming van MENDELEJEFF (1869) bovendien voor het door hem gebruikte foutieve s.g. van water n.l. 0,99918 bij 15° (n. Kopp). Men vindt dan:

	Waarnemer	Waarneming	s.g. $\frac{15}{4}$ (l.l.) op internat. waterstofschaal
1860	VON BAUMHAUER	s.g. $\frac{15}{4}$ (l.l.) 0.79415	0.794085
1869	MENDELEJEFF	s.g. $\frac{15}{4}$ (l.l.) 0.79367	0.793572
1884	Bureau des P. et M.	s.g. $\frac{15}{15}$ (l.l.) 0.79433	0.79359
1887	MENDELEJEFF	s.g. $\frac{15}{4}$ (l.l.) 0.79363	0.793565
1901	COOK	s.g. $\frac{15}{4}$ (l.l.) 0.79357	0.79357
1904	MORLEY	berekend uit MENDELEJEFF	0.79357
1904	CRISMER	s.g. $\frac{15}{4}$ (l.l.) 0.79366	0.79366
1905	WINKLER	s.g. $\frac{15}{4}$ (l.l.) 0.79363	0.79363
1906	KLASON en NORLIN	s.g. $\frac{10}{4}$ (l.l.) 0.79792	0.79365
1906	„ „ „	s.g. $\frac{20}{4}$ (l.l.) 0.78938	
1908	ANDREWS	s.g. $\frac{25}{4}$ (l.l.) 0.78510	0.79355
1910	ACREE	s.g. $\frac{25}{4}$ (l.l.) 0.78507	0.79352
1911	KAILAN	s.g. $\frac{25}{4}$ (l.l.) 0.78513	0.79358
1911	OSBORNE en MC KELVY	s.g. $\frac{15}{4}$ (l.l.) 0.79360	0.79360

Wanneer wij de eerste waarneming buiten rekening laten, dan wordt het gemiddelde der overige 0.79359 wat met onze waarneming in goede overeenstemming is. Absolute alcohol is (naast water en de waterige oplossingen van eenige zouten en van rietsuiker) misschien de eenige vloeistof, waarvan het soort gewicht bekend is met eene onzekerheid van een of twee eenheden in de vijfde decimaal.

De overeenstemming van de uitkomst van onze meting met die van OSBORNE en MAC KELVY bewijst dan ook achteraf dat onze thermometer tot op een of enkele 0,01° gelijk aanwijst met die te Washington.

Het is duidelijk dat de meting van VON BAUMHAUER tot de minder juiste behoort. De oorzaak hiervan moet gezocht worden in zijn minder nauwkeurige wijze van soort. gew. bepaling, welke hij heeft uitgevoerd door hydrostatische weging met een dompellichaam van 53 ccm., bij welke methode vooral de temperatuurinstelling groote moeilijkheid heeft en ook het aantrekken van water uit de atmosfeer moeilijk te vermijden is.

Ook is veel aan te merken op de bepalingen der soort. gew. van mengsels van alcohol en water, welke door VON B. zijn uitgevoerd en welke hij verricht heeft met een „kleine peer" van slechts 13 ccm. volume, hetgeen ook met de tegenwoordig beter geconstrueerde chemische balansen slechts eene meting van het s.g. tot op 0,0001 toelaat. Bij VON B. kan men evenwel tusschen twee metingen aan mengsels van dezelfde concentratie (86,9 $^0/_0$ vol.) onderlinge verschillen van zelfs 0,0007 aanwijzen. Desondanks geeft VON B. zijne uitkomsten met eene nauwkeurigheid van 0,00001 aan. Het is zeker niet overdreven wanneer men in het algemeen een mogelijke fout in VON BAUMHAUER's bepalingen van 0,0005 aanneemt en slechts den derden decimaal van zijne s.g. voor juist houdt.

Wij hebben van een aantal mengsels van absoluten alcohol en water nauwkeurig de s.g. $\frac{15}{4}$ (l.l.) bepaald en de beste overeenstemming gevonden met de uitkomsten van OSBORNE en MAC KELVY (Washington). Uit onderstaande tabel blijkt dat deze overeenstemming zooveel beter is dan die met de uitkomsten van VON BAUMHAUER en zelfs beter dan met die van MENDELEJEFF, dat wij niet aarzelen om de tabel van het Bureau of Standards (Washington) aan te bevelen als de allerbeste die op dit oogenblik bekend is.

Ten einde tabellen voor verschillende temperaturen van 10° tot 30° te kunnen samenstellen hebben wij ook van de in de vorige tabel genoemde mengsels en van nog eenige andere, het s.g. $\frac{t}{4}$ (l.l.)

°/₀ gew. alcohol	Eigen bepalingen	Naar Bureau of Standards	Naar Mendelejeff	Naar von Baumhauer [1])
8.176	0.98555	0.98557	0.98561	0.98547
10.695	0.98212 (2 ×)	0.91210	0.98215	0.98212
	0.98209			
10.931	0.98180	0.98180	0.98185	0.98182
14.130	0.97771 (3 ×)	0.97774	0.97782	0.97776
	0.97768			
19.282	0.97154 (3 ×)	0.97156	0.97160	0.97164
42.528	0.933715 (3 ×)	0.933705	0.933785	0.93399
51.877	0.913675 (2 ×)	0.91360	0.91370	0.91400
	0.913655 (2 ×)			
67.342	0.87813 (2 ×)	0.87815	0.87818	0.87844
85.971	0.83277 (4 ×)	0.83278	0.83278	0.83311

zoowel bij 25° als bij 15° nauwkeurig bepaald en daaruit den uitzettingsmodulus tusschen deze temperaturen voor verschillende concentraties door grafische interpolatie berekend. Ten einde onze

°/₀ (gew.) alcohol in het mengsel	von Baumhauer van 15° tot 25°	Mendelejeff van 10° tot 30°	Bureau of Stand. Washington. v. 15° tot 25°	Uit eigen waarnemingen van 15° tot 25°
0	0.00020	0.00018	0.00020.5	0.00020.4
10	25	25	26.1	25
20	42	42	42.9	42
30	60	60	61.1	61
40	71	73	73.4	73
50	78	74.5	79.1	79
60	81	82	82.4	82
70	83	83 7	84.7	84
80	83	86.0	86.1	84.4
90	84	87.5	86.5	84
100	84	84.5	85.4	83.4

[1]) De cijfers der drie laatste kolommen zijn door interpolatie op het gehalte onzer mengsels berekend; die van Mendelejeff zijn bovendien omgerekend op het betere s.g. van water en op de internat, waterstofschaal.

uitkomsten met die van andere onderzoekers te kunnen vergelijken hebben wij den uitzettingsmodulus tusschen 10° en 30° als onafhankelijk van de temperatuur moeten aannemen, hetgeen bij de mengsels met veel water slechts bij grove benadering het geval is. We vinden dan als uitzettingsmodulus (verandering van het s.g. per 1° temperatuursverandering): (zie voorgaande tabel)

Uit deze getallenreeksen blijkt in ieder geval de bijzonderheid dat de curve der uitzettingsmoduli van mengsels van alcohol en water bij eene concentratie van ongeveer 80 °/₀ een maximum en bij ongeveer 20 °/₀ een buigpunt vertoont.

Ten slotte laten wij hieronder een uittreksel volgen van de tabel der s. g. $\frac{15}{4}$ (l. l.) voor °/₀ (vol.) zooals die door VON BAUMHAUER zijn aangegeven in vergelijking met de betere en door ons bevestigde waarden van het B. of S. te Washington, afgerond op de vierde decimaal.

°/₀ vol.	Naar VON BAUMHAUER	Naar Bureau of S.	°/₀ vol.	Naar VON BAUMHAUER	Naar Bureau of S.
0	0.9991	0.9991	55	0.9239	0.9237
5	0.9920	0.9919	60	0.9131	0.9130
10	0.9857	0.9857	65	0.9017	0.9016
15	0.9802	0.9802	70	0.8897	0.8896
20	0.9751	0.9752	75	0.8770	0.8769
25	0.9700	0.9701	80	0.8636	0.8635
30	0.9646	0.9647	85	0.8498	0.8491
35	0.9585	0.9585	90	0.8338	0.8335
40	0.9512	0.9512	95	0.8159	0.8157
45	0.9427	0 9430	100	0.7941	0.7936
50	0.9338	0.9338			

Utrecht, 1917. *Pharmaceut. Labor. der Univ.*

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: „*Over het verloop der waarden van a en b bij waterstof bij verschillende temperaturen en volumina*". (Vervolg van de Verhandeling van 8 April 1903).

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS)

1. Inleiding.

In eene Verhandeling, verschenen in het Akademieverslag van 24 Juni (26 Sept.) 1916, p. 275—284 heeft Prof. VAN DER WAALS de onderstelling geopperd, dat de grootheid a zijner toestandsvergelijking — althans beneden de kritische temperatuur en bij de kleine volumina — van het volume zou afhankelijk zijn. Aan het slot zijner verhandeling drukt hij de hoop uit, dat ook andere onderzoekers zich voor deze kwestie zullen interesseeren, en dat ook een ernstig onderzoek *boven* de kritische temperatuur zou worden ingesteld.

Bij het verschijnen van genoemde verhandeling had ik reeds geruimen tijd aan dit onderwerp gewerkt, mede in verband met mijne onderzoekingen aangaande de grondwaarden van $\sqrt{a}$ bij de verschillende elementen van het Periodiek Systeem [1]), en gevonden dat a in hoofdzaak een functie van de *temperatuur* was, terwijl b zoowel van T als van v afhankelijk bleek.

Ware echter a ook van v afhankelijk, dan zou m. i. de betrekking

$$\frac{a}{a_k} = \sqrt{\frac{v_k}{v}}$$

minstens even goed de feiten weergeven als de door VAN DER WAALS voorgestelde betrekking

$$\frac{a}{a_k} = 2 - \sqrt{\frac{v}{v_k}}.$$

Bij *Fluorbenzol* vindt men bv. het volgende.

---

[1]) Het is duidelijk, dat het hierbij van het hoogste belang is, nauwkeurig te weten in hoeverre a en b van $T = \infty$ tot $T = 0$ verandelijk zijn. Te meer, daar sommigen (o.a. MATHEWS) bij hunne berekeningen aannemen dat de waarden van a bij het absolute nulpunt niet veel zullen verschillen van die bij de gewone temperatuur. Wij zullen in het volgende zien, dat deze aanname zeer ver van de werkelijkheid afstaat.

t	p mm.	$log^{10} p$	$10^5 \frac{d\, log^{10} p}{dT}$	T	$\pi = T \frac{d\, log\, p}{dT} - 1$	d_2	$\frac{p}{d'_2}$	$\pi \times \frac{p}{d'_2}$	d_1	$a' = \pi \times \frac{p}{d_1 d'_2}$	$\sqrt{d_1}$	Quot.
0° C.	20,92	1,3206										
5			2405	278,1	14,40		1,017	14,64	1,0406	14,07	1,020	13,8
10	36,40	1,5611										
15			2209	288,1	13,65		1,053	14,37	1,0286	13,97	1,014	13,8
20	60,54	1,7820										
25			2030	298,1	12,93		1,088	14,07	1,0164^5	13,84	1,008	13,7
30	96,61	1,9850										
35			1899	308,1	12,47		1,123	14,00	1,0045	13,94	1,002	13,9
40	149,6	2,1749										
45			1752	318,1	11,83		1,158	13,70	0,9928	13,80	0,9964	13,9
50	223,9	2,3501										
55			1619	328,1	11,23		1,192	13,39	0,9807	13,65	0,9903	13 8
60	325,1	2,5120										
65			1540	338,1	10,99		1,224	13,45	0,9683	13,89	0,9840	14,1
70	463,5	2,6660				0,0021						
75			1435	348,1	10,50		1,254	13,17	0,9559	13,78	0,9777	14,1
80	644,9	2,8095				0,002884						
85			1365	358,1	10,26		1,277	13,10	0,9431	13,89	0,9711	14,3
90	883,0	2,9460				0,003846						
95			1248	368,1	9,576		1,305	12,50	0,9300	13,44	0,9644	13,9
100	1177	3,0708				0,005035						
110	1542		1139	383,1	9,046	0,006532	1,331	12,04	0,9096	13,24	0,9537	13,9
120	1989	3,2986										
130	2530		1013^5	403,1	8,406	0,01053	1,355	11,39	0,8811	12,93	0,9387	13,8
140	3172	3,5013										
150	3929		913	423,1	7,895	0,01629	1,360	10,74	0,8519	12,61	0,9230	13,7
160	4829	3,6839										
170	5841		808	443,1	7,243	0,02413	1,365	9,887	0,8203	12,05	0,9057	13,3
180	7006	3,8455										
190	8376		750^5	463,1	7,004	0,03496	1,351	9,462	0,7857	12,04	0,8864	13,6
200	9899	3,9956										
220	13550		659	493,1	6,483	0,05907	1,293	8,383	0,7265	11,54	0,8523	13,5
240	18161	4,2591										
260	23960		588	533,1	6,219	0,1226	1,102	6,853	0,6163	11,12	0,7850	14,2
280	31217	4,4944										
283,3	32569		550	556,4	6,046							
286,55 (Kr)	33912	4,5304				0,3541			0,3541	9,52	0,5951	16,0

Voor de lagere temperaturen, waar d_2 niet direct door YOUNG is gemeten, werd $p : d_2' = pv_2$ door $RT - \frac{a - RTb}{v_2}$ vervangen. Hierin is gezet $b = 0{,}005741$, $a = 0{,}04080$, gevonden uit $b_k = \frac{RT_k}{8p_k}$ en

$a_k = RT_k \times b_k \times \frac{27}{8\lambda}$, met $R = 0{,}0036618$, $T_k = 273{,}09 + 286{,}55 = 559{,}64$, $p_k = 44{,}62$ atm., $\lambda = 0{,}9732$. (De waarde van λ volgt uit onze formule $\lambda = \frac{27}{8\gamma - 1}\left(\frac{\gamma}{\gamma+1}\right)^2$, waarin $\gamma = 0{,}933$ werd genomen). Hierdoor werden de waarden van RT bij $t = 5°$ C. tot en met 65° C., n.l. 1,0184, 1,0550, 1,0916, 1,1282, 1,1648, 1,2015, 1,2381, resp. verlaagd met 13, 20, 32, 48, 68, 99 en 142 eenheden der laatste decimaal. Daar het een slechts geringe correctie geldt, werden voor b en a de waarden van b_k en a_k genomen. De waarde van v_2 in den correctieterm werd berekend uit $v_2 = \frac{1}{d'_2} = \frac{96{,}04}{22412} \times \frac{1}{d_2}$ (96,04 is het moleculair gewicht van C_6H_5F), terwijl voor d_2 de uit de tabel van Young geinterpoleerde waarden van de dampdichtheid (bij deze lage temperaturen door Young berekend uit de onderstelling dat de wet van Boyle nog geldig is) werden gesubstitueerd.

Voor de temperaturen vanaf 75° C. werden de direct door Young gemeten waarden van p (tot atm. herleid) en d_2 gebruikt. Bij 75°, 85° en 95° werden de waarden van $p : d'_2$ verkregen, door telkens de middelwaarde te nemen der overeenkomstige quotienten bij 70° en 80°, 80° en 90°, 90° en 100°.

De waarden van a zouden uit $\pi \times \frac{p}{d_1 d'_2}$ kunnen berekend worden, door ook d_1 in normale eenheden uit te drukken. D. w. z. alle waarden vanaf 14,07 tot en met 9,52 moeten daartoe nog vermenigvuldigd worden met $96{,}04 : 22412 = 0{,}004285$. Wij hebben dit echter nagelaten, en de grenswaarde van $\pi \times p : d_1 d'_2$ bij $T = T_k$ uit a_k bepaald. Alsdan is n.l. $a_k = 0{,}0408$ (zie boven), derhalve de bedoelde grenswaarde $= 0{,}0408 : 0{,}004285 = 9{,}52$.

Volgens de uitdrukking van v. d. Waals zouden de waarden van a evenredig moeten zijn aan $2 - \sqrt{\frac{d_k}{d_1}}$. Dat dit niet nauwkeurig vervuld is, blijkt b.v. uit de volgende berekening bij twee willekeurige temperaturen. Bij 5° C. is $d_k : d_1 = 0{,}3403$, dus $2 - \sqrt{(d_k : d_1)} = 1{,}4166$. Bij 130° C. is $d_k : d_1 = 0{,}4019$, $2 - \sqrt{} = 1{,}3660$. De verhouding is derhalve $= 1{,}037$, terwijl de overeenkomstige verhouding der waarden van a, n.l. 14,07 : 12,93, de waarde 1,088 heeft. Bij aanname van eenvoudige evenredigheid met $\sqrt{d_1}$ vindt

men bij beide temperaturen voor het in bovenstaande tabel aangeduide „quotient" *dezelfde* waarde 13,8. De laatste aanname heeft bovendien nog het groote voordeel dat de kritische temperatuur er niet — zooals bij v. d. WAALS — als een zeer bijzondere temperatuur in figureert. Immers het product $a_k \sqrt{v_k}$ kan als een eenvoudige *evenredigheidsfactor* worden beschouwd, terwijl bij v. d. WAALS v_k in de betrekking tusschen a en v niet kan worden uitgeschakeld.

Evenwel — niettegenstaande de standvastigheid van het quotient $a : \sqrt{d_1}$ opmerkelijk is (de waarde bij T_k niet medegerekend, gemiddeld 13,84) — zoo is dit alles toch zeer weinig overtuigend. Inderdaad, uit

$$\frac{dp_{12}}{dt} = \frac{1}{v_2 - v_1} \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{dp}{dt}\right)_v dv = \frac{1}{T(v_2 - v_1)} \int_{v_1}^{v_2} \left(p + \frac{a}{v^2}\right) dv,$$

geldig, wanneer a en b onafhankelijk van T worden ondersteld, dus $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{R}{v-b} = \frac{1}{T}\left(p + \frac{a}{v^2}\right)$ is, volgt:

$$T\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{1}{v_2 - v_1} \int_{v_1}^{v_2} p dv + \frac{1}{v_2 - v_1} \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv = p_{12} + \frac{1}{v_2 - v_1} \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv.$$

En hierin is *alleen dan* $\int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv = \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} = \frac{a(v_2 - v_1)}{v_1 v_2}$, wanneer a *onafhankelijk van* v wordt ondersteld. En alleen dàn is dus ook

$$a = \left(T\frac{dp_{12}}{dT} - p_{12}\right) v_1 v_2 = \left(T\frac{d \log p}{dT} - 1\right) \times \frac{p}{d_1 d_2},$$

wanneer wij voor den coëxistentiedruk p_{12} eenvoudig weer p schrijven.

En daar nu v. d. WAALS, evenals wij in onze tabel, voor de berekening van a een formule gebruikte, waarbij de standvastigheid van a t. o. v. v werd aangenomen [1]), zoo volgt m. i. uit het feit dat ten slotte de *zóó gevonden waarden* van a evenredig blijken te zijn met $\sqrt{d_1}$ (of met een andere functie van d_1), nog *volstrekt niet* dat de *werkelijke* waarden van a daarmede evenredig zijn. Wij zouden daartoe de integratie $\int \frac{a}{v^2} dv$ hebben uit te voeren in de onderstelling van een aangenomen afhankelijkheid van a t. o. v. v. En dan zou in elk geval — ten minste bij hoogere temperaturen —

[1]) Immers hij stelt de inwendige latente warmte evenredig met $a(d_1 - d_2)$.

ook de *damp*dichtheid d_2 in het resultaat moeten voorkomen [1]), niet alleen d_1. Uit het door v. d. WAALS en mij geconstateerde feit volgt alleen dat a van v afhankelijk *kan* zijn.

Maar het is natuurlijk even goed mogelijk dat — daar langs de grenslijn van het verzadigingsgebied v_1 een functie van T is — de grootheid a *niet direct* van v afhankelijk is, maar een *zuivere temperatuurfunctie*, en slechts *indirect* van v_1 afhankelijk.

Is evenwel a van T afhankelijk, dan moet alweer bovenstaande formule gewijzigd worden, daar $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v$ alsdan een ingewikkelder gedaante zal verkrijgen — te meer daar ook b een functie van T zal blijken te zijn [2]).

De *theoretische* gronden, waarop v. d. W. de afhankelijkheid van a t. o. v. v_1 bepleit, acht ik bovendien niet overtuigend genoeg; met zijne beschouwingen (vooral die op p. 281 onder tot 283), voorzoover ik deze vermag te volgen, kan ik mij niet geheel vereenigen [3]).

II. Onderzoek bij waterstof.

Wij zullen hierbij echter niet langer stilstaan, maar het resultaat van het door v. d. W. gewenschte onderzoek mededeelen aangaande

---

1) Ook zou de berekening der *kritische* grootheden een ingrijpende wijziging dienen te ondergaan. Veel van hetgeen thans vrijwel vaststaat, zou dan weer geheel op losse schroeven komen te staan.

2) Zie ook mijne Verhandeling: „Over de waarden van eenige differentiaalquotienten enz." in deze Verslagen van 11 April 1912; vooral p. 1238—1240. Daarin werd ook de *toen* door v. d. WAALS voorgestelde, goed met de uitkomsten overeenstemmende temperatuurfunctie $1 + \sqrt{(1-m)} - \frac{1}{2}(1-m)$, waarin $m = T:Tk$, besproken. Maar ook in deze formule speelt de kritische temperatuur een geheel bijzondere rol, terwijl zij bovendien nog voor waarden van $T > Tk$ $(m > 1)$ onbestaanbare waarden levert.

3) Terloops wijs ik nog op het op p. 276 aangevoerde, waar in het overgangsgeval $l = 2r$ ($l + 2r$ = afstand der middelpunten, $2r$ = middellijn molecuul) de beschikbare ruimte voor de beweging van een molecuul $= 8m$ (m = het volume van een mol.) wordt aangenomen. Het is gemakkelijk in te zien dat dit ongeveer $16m$ moet zijn. Immers in het bedoelde geval is de lineaire afstand van twee middelpunten juist 2-maal grooter dan bij aanraking, derhalve het volume 8-maal grooter. Maar het volume bij aanraking is niet $= m$, maar $= \frac{6}{\pi} \times m = 1{,}91\ m$, zoodat het beschikbare volume $= 15{,}3\ m$ wordt. En daar v_k door v. d. W. $= 2bg = 8m$ wordt aangenomen [dit is echter slechts het geval bij stoffen met betrekkelijk hooge krit. temp., zie „Nieuwe Betrekkingen" I (12 Febr. 1914), waar $v_k : b_k$ in het algemeen $= 2\gamma$ werd gevonden], zoo is het bedoelde volume niet $= vk$, maar bijna $2vk$. Bij $v = vk$ is $(l + 2r) : 2r$ dus ook niet $= 2$, maar slechts ongeveer $\sqrt[3]{4}$, zoodat de door v. d. W. t. o. v. vk getrokken conclusies komen te vervallen.

het gebied *boven* de kritische temperatuur. Hiervoor leent geen enkele stof zich zoo goed als *Waterstof*, waarvan wij door de uiterst nauwkeurige onderzoekingen van KAMERLINGH ONNES en zijne medewerkers isotherm-bepalingen van af —257° C. = 16° abs. tot en met 100° C. = 373° abs. bezitten. Verder de zeer nauwkeurige proeven van SCHALKWIJK bij 20° C., en die van AMAGAT van 0° tot 200° C. De kritische temp. van H_2 ligt bij 33° abs., zoodat het onderzochte gebied zich uitstrekt van $^1/_2\ T_k$ (waar beneden H_2 vast wordt, n.l. bij 14° abs.) tot ruim $14\ T_k$ toe, en dus ook het BOYLEpunt bij $3^1/_4\ T_k$ omvat.

Reeds in 1903 hield ik mij met het verloop der waarden van b bij H_2 bezig [1]. Maar toen waren slechts de proeven van AMAGAT bekend, en ik berekende de b-waarden bij 0°, 100° en 200° C. in de onderstelling dat a *standvastig* $= 300 . 10^{-6}$ was. De aldus berekende waarden werden vergeleken met die, welke uit de destijds door V. D. WAALS gepubliceerde „toestandsvergelijking van het molecuul" zouden volgen, en bij de grootere drukken, vanaf 500 atm. tot 1000 à 2800 atm., werd goede overeenstemming gevonden.

Maar later zag ik in, dat niet alleen deze VAN DER WAALS'sche formule, maar *elke* interpolatieformule — hetzij met opklimmende machten van p, hetzij met die van v^{-1} — even goede overeenstemming gaf. De bezwaren der V. D. W.'sche formule zijn (buiten *theoretische* bezwaren, waarover in het slotgedeelte) hoofdzakelijk gelegen in de te kleine waarden van b_0, door deze geleverd. Zoo werd bij 0° gevonden $b_0 = 463 . 10^{-6}$, hetgeen t.o.v. $b_g = 917 . 10^{-6}$ nog mogelijk is. Maar bij 100° C. werd $b_0 = 386$ berekend (b_g eveneens $= 917$), en bij 200° C. zelfs $b_0 = 306$ ($b_g = 910$).

Ook kwam ik later tot de overtuiging, dat de onderstelling a onafhankelijk van T niet langer was vol te houden, aangezien bij T_k de waarde van a_k aanmerkelijk hooger moest zijn dan $300 . 10^{-6}$. Maar eerst uit de recente bepalingen van K. ONNES c.s. bleek ten duidelijkste dat de waarde van a ook beneden T_k hoe langer hoe grooter werd, en bij — 257° zelfs in de buurt van $700 . 10^{-6}$ komt te liggen, terwijl a_k nog slechts $= 486 . 10^{-6}$ was.

De zeer onlangs verschenen *directe* bepaling van het kritische punt door K. ONNES, DORSMAN en HOLST stelden mij in staat mijne berekeningen te herzien en aan te vullen. Aangezien de bovengenoemde isotherm-bepalingen van K. O. c. s. alle betrekking hebben op relatief *groote* volumina, zoo is daaruit alleen aangaande de grenswaarden b_g iets met zekerheid af te leiden. Maar deze waarden, zoomede die der correspondeerende waarden van a (hoe de *scheiding*

[1]) Deze Verslagen van 28 Maart (8 April) 1903, p. 713—729.

mogelijk is, zal straks blijken) bleken *in zoo hooge mate van T afhankelijk,* dat de door v. D. W. geopperde afhankelijkheid van v — tenminste beneden T_k en bij de groote volumina — geheel onnoodig wordt. Zoo is bv. bij H_2 de verhouding van de waarde van a bij 16° abs. tot die van a bij T_k reeds ongeveer 1,4, terwijl de verhouding van de overeenkomstige waarden van a bij Fluorbenzol ongeveer 1,5 bedroeg (zie de tabel in § 1).

Of wellicht bij *kleine* volumina de waarde van a toch nog van v afhankelijk zal blijken te zijn, is een andere vraag. Maar op grond van het bovenstaande acht ik dit toch niet zeer waarschijnlijk. [1])

III. De waarden van a_k en b_k bij het kritische punt.

Ten gevolge der veranderlijkheid — niet alleen van a, maar ook van b — is het uiterst moeilijk, zoo niet onmogelijk, de beide konstanten der v. D. WAALS'sche toestandsvergelijking van elkaar te *scheiden.* Bij groote volumina kan slechts de grootheid $RT\,b_g - a$ berekend werden, zoodat er niets anders zou overblijven dan bij een *willekeurig* aangenomen waarde van a de correspondeerende waarde van b te berekenen.

Gelukkig is er een omstandigheid — ten minste bij H_2 — die ons veroorlooft de waarden van a en b van elkaar te scheiden, en wel deze dat zeer waarschijnlijk de *verhouding* $\frac{b_g}{a}$ *bij alle temperaturen konstant* is: dat dus a en b *gelijkelijk* met T varieeren, of wel dat a met b *mede* verandert.

Door K. ONNES [2]) is onlangs gevonden:

$$T_k = 33°{,}18 \; abs. \; ; \; p_k = \frac{974}{76} = 12{,}816 \; atm. \; ; \; d_k = \pm\, 0{,}0310\,.$$

Hieruit berekent men:

$$b_k = \frac{RT_k}{p_k} = \frac{0{,}0036618 \times 33{,}18}{8 \times 12{,}816} = \frac{0{,}121499}{102{,}528}\, 0{,}0011850\,.$$

Dit moet nu nog vermenigvuldigd worden met $(1+a)(1-b) =$

---

[1]) En indien dit het geval mocht blijken te zijn, zoo zouden een evenredigheid met b.v. $v^{-2/3}$, of beter nog, met $b^{-2/3}$ eerder gemotiveerd zijn dan met $v^{-1/2}$. Want dan zou (bij $b^{-2/3}$) de aantrekking met het molecuuloppervlak omgekeerd evenredig zijn. Aan deze laatste mogelijkheid heb ik vroeger wel gedacht. De grootheid b zou dan direct met T veranderen, en a zou eenvoudig — ten gevolge der evenredigheid met $b^{-2/3}$ — met de veranderingen van b *medegaan.*

Aan de onderstelling $a \propto b^{-2/3}$ zijn ook andere voordeelen verbonden. Bij $v = \infty$ zou a tegelijk met b tot een grenswaarde a_g naderen, en bij $v = v_0$ zou de benedenste grenswaarde a_0 zich tot a_k verhouden als $(b_k : b_0)^{2/3}$, hetgeen numeriek tot zeer goede uitkomsten leidt.

[2]) Verslag van 26 Mei (12 Sept.) 1917, p. 124—129.

$= 1 - (b - a)$ bij 0° C., d. w. z. met $1 - 5,9 \, . \, 10^{-4} = 0,99941$. Daardoor wordt

$$b_k = 1184,3 \times 10^{-6}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

uitgedrukt in het normaalvolume bij 0° C. Verder is

$$a_k = RT_k \times b_k \times \frac{27}{8\lambda} = 0,00014398 \times \frac{27}{8\lambda} = 0,00048592 : \lambda .$$

Hierin heeft de correctiegrootheid $\lambda = \frac{27}{8\gamma - 1} \left(\frac{\gamma}{\gamma + 1} \right)^2$ met $\gamma = (1 + 0,04 \sqrt{T_k}) : 2 = 0,6152$ (daar $\sqrt{T_k} = 5,760$ is) de waarde $6,885 \times (0,3809)^2 = 0,9988$. Derhalve wordt $a_k = 0,0004865$. Maar dit moet thans vermenigvuldigd worden met $(0,9994)^2 = 0,9988$, daar wij voor RT_k en b_k de ongecorrigeerde waarden hebben genomen. Daardoor wordt ten slotte:

$$a_k = 485,9 \times 10^{-6} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Dus bijna $500 \, . \, 10^{-6}$, en niet $300 \, . \, 10^{-6}$, zooals wij in 1903 ook nog bij T_k aannamen. De waarde van b_k is echter niet gelijk aan die van b_g. Wij zullen spoedig zien dat bij een volume van ongeveer $2900 \, . \, 10^{-6}$ (hetwelk met het kritische volume overeenstemt) de waarde van b reeds ongeveer 4,4 $^0/_0$ lager is dan b_g. Ten einde dus b_g bij de kritische isotherm te berekenen, zullen wij de zooeven gevonden waarde 1184,2 met 4,4 $^0/_0$ hebben te verhoogen, zoodat wij verkrijgen:

$$(b_g)_{krit} = 1236,4 \times 10^{-6} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1^a)$$

Onderstellen wij $a_k = (a_g)_k$, derhalve a niet afhankelijk van v, dan wordt dus bij T_k:

$$\left(\frac{b_g}{a} \right)_{krit} = 2,545 \, , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

welke verhouding wij straks bij het Boyle-punt zullen terug vinden.

Wij namen boven voor v_k aan de waarde $2900 \, . \, 10^{-6}$. Deze berekent men n.l. uit

$$v_k = \frac{2,0154}{0,0310 \times 22412} = \frac{2,0154}{694,8} = 0,002901 \, ,$$

zoodat $v_k : b_k = 2,45$ zou wezen, hetgeen met $v_k : b_k = (\gamma + 1) : \gamma$ voor γ de waarde 0,69 zou opleveren. Deze lijkt wel wat hoog, aangezien met een krit. temp. van 33° abs. een waarde $\gamma = 0,615$ (zie boven) zou correspondeeren. Neemt men $d_k = 0,030$ in pl. v. 0,031, dan zou $v_k = 2998 \, . \, 10^{-6}$ geworden zijn, derhalve $v_k : b_k = 2,53$, $\gamma = 0,65$.

Nu vond K. Onnes (l.c. p. 129) voor den richtingscoëfficient der rechte middellijn de waarde 0,000398. Voor de gereduceerde waarde γ volgt hieruit $\gamma = 0,000398 \times 33,18 : 0,031 = 0,01321 : 0,031 =$

0,426, hetgeen ons te klein voorkomt, aangezien de waarde van γ bij een *ideale* stof 0,5 is, en de waarden bij alle andere stoffen daarboven moeten liggen. Met $d_k = 0{,}030$ zou de slechts weinig hoogere waarde 0,44 verkregen zijn.

De oplossing dezer tegenstrijdigheid zal wel hierin gelegen zijn, dat K. ONNES de waarde van γ berekende uit de waarnemingen tusschen ongeveer 20° en 15° abs., terwijl de krit. temp. bij 33° abs. ligt. De extrapolatie van 20° (het kookpunt) op 33° lijkt dus wel wat gewaagd, vooral daar dikwijls eerst *boven* het kookpunt de *ware* richting van de z.g. rechte middellijn aan het licht komt [1]). De uit de waarnemingen van K. O. bij te lage temperaturen berekende waarde van γ is dus niet dezelfde als die van *onze* grootheid γ, welke den richtingscoëfficient voorstelt van de *rechte verbindingslijn* tusschen $^1/_2\, D_0$ en D_k in een D—T diagram.

IV. **Het** BOYLE-**punt**.

Dit is een tweede voor de studie der a- en b-waarden belangrijk punt. Immers, dan is $RT\,b_g—a = 0$, zoodat de juiste kennis van de temperatuur van het BOYLE-punt tevens de verhouding $b_g : a$ aldaar doet kennen. Volgens K. ONNES [2]) nu volgt uit de door hem berekende waarden van den tweeden viriaal-coëfficient B — door interpolatie tusschen de vlak bij liggende temperatuur — 164°,09 en de iets hoogere temperatuur — 182°,75— voor dit punt:

$$T_B = -165°{,}72\ C. = 107{,}37 \text{ abs.},$$

Voor RT_B vindt men dus $0{,}39317 \times 0{,}99941 = 0{,}39294$, zoodat derhalve — daar $1 : 0{,}39294 = 2{,}545$ is — gevonden wordt:

$$\left(\frac{b_g}{a}\right)_B = 2{,}545\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

d. w. z. **geheel dezelfde waarde als wij boven bij T_k vonden.**

Tusschen 33° abs. en 107° abs., d. w. z. tusschen T_k en $3^1/_4\, T_k$ is dus de *de verhouding tusschen b_g en a konstant gebleven*, zoodat wij eenige reden hebben te onderstellen, dat deze standvastigheid ook voor hoogere en lagere temperaturen zal bewaard blijven. [3])

Merken wij nog op dat algemeen uit

$$RT_k = \frac{8}{27}\lambda\frac{a_k}{b_k} = \frac{8}{27}\lambda\varphi\left(\frac{a}{b_g}\right)_k \quad ; \quad RT_B = \left(\frac{a}{b_g}\right)_B$$

volgt:

[1]) Wij herinneren slechts aan kwik, water, helium, etc.

[2]) Comm. 100*a*. (Verslag 28 Dec. 1907).

[3]) Wij merken in dit verband nog op, dat het interval tusschen T_k en $3^1/_4\, T_k$ bij andere stoffen, b v. *Fluorbenzol*, een enorme temperatuurruimte zou beteekenen. Bij genoemde stof van 560° abs. tot 1820° abs., d.w.z. van 287° C. tot 1546° C.

$$\frac{T_B}{T_k}=\frac{27}{8\lambda\varphi}\left[\left(\frac{a}{b_g}\right)_B:\left(\frac{a}{b_g}\right)_k\right].$$

Is dus $(a:b_g)_B=(a:b_g)_k$, zoo is de verhouding $T_B:T_k$ gegeven door

$$\frac{T_B}{T_k}=\frac{3,375}{\lambda\varphi}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5$$

waarin λ de door ons ingevoerde correctiefactor (in de formules voor RT_k en p_k) is, en φ de verhouding $b_g:b_k$ bij de kritische isotherm voorstelt. Hij H_2 is $\lambda=0,999$ (zie § III), maar bij de meeste stoffen met normaal hooge kritische temp. verheft zich deze factor tot ongeveer 0,97 (vergel. ook Nieuwe Betrekkingen I, l.c.). Wat φ betreft, wij zagen dat deze grootheid bij $H_2=1,044$ is. Daardoor wordt bij H_2 het product $\lambda\varphi=1,043$, en de verhouding $T_B:T_k=$ $=3,236$. Maar bij andere stoffen, met hoogere kritische temperaturen, waar φ in de nabijheid van $1^1/_8$ komt, zal $T_B:T_k$ in de nabijheid van 3 komen te liggen.

V. De waarde van $B=RTb_g-a$ bij 20° C.

Schalkwijk[1]) vond indertijd dat zijn proeven bij 20° C. kunnen worden voorgesteld door de betrekking

$$pv=1,07258+0,000667^5\,d+0,0_698\,d^2 \text{ (8—60 atm.)}.$$

Kamerlingh Onnes en Hyndman (Comm. 78^c) wijzigden evenwel, ten behoeve eener vergelijking hunner waarnemingen bij 0° en 20° C. met die van Schalkwijk, de viriaalcoëfficienten B en C van bovenstaande formule in $667^1.10^{-6}$ en 993.10^{-9}.

Later berekende Walstra (Verslag van 17 Juni 1914) uit de nieuwere proeven van Kohnstamm en Walstra (Verslag 12 Mei 1914) bij 220° C. (125—2200 atm.) de betrekking

$$pv=1.07258+674,0\,.\,10^{-6}d+856,9\,.\,10^{-9}d^2+665,9\,.\,10^{-15}d^4 \text{(200-800atm.)},$$

slechts geldig van 200 tot 800 atm., in goede overeenstemming met de verbeterde formule van Schalkwijk, welke volgens Walstra tot ± 120 atm. zou bruikbaar zijn.

Door toevoeging van een term met d^6 kon Walstra een formule afleiden, welke *alle* waarnemingen — ook die van Schalkwijk bij lagere drukken — omvat, en welke tot 1000 atm. geldig is.

Deze luidt:

$$pv=1,07258+676,3\,.10^{-6}d+882,15\,.10^{-9}d^2+669,54\,.10^{-15}d^4-$$
$$-0,151\,.\,10^{-21}\,d^6 \text{ (tot 1000 atm.)}.$$

Eindelijk gaven K. Onnes, Crommelin en Smid (Comm. 146^b) naar

[1]) Dissertatie.

aanleiding hunner definitieve bepaling der isotherme van 20° C. van 60—100 atm. in plaats van de formule van SCHALKWIJK (die slechts van 4 tot 60 atm. geldt) de betrekking

$$pv = 1{,}07261 + 657{,}12 \,.\, 10^{-6}\, d + 1292{,}6 \,.\, 10^{-9}\, d^2 \text{ (tot 100 atm.)} \quad . \quad (6)$$

Berekent men hieruit de waarde van pv bij 100 atm., zoo wijkt deze slechts 0,1 % af van die, welke uit de door AMAGAT gevonden waarden bij 0° en 100° C. kan worden berekend. De term $A = RT$ is blijkbaar berekend uit $(1 + 0{,}0036618 \times 20) \times 0{,}999416 = 1{,}07261$, zoodat voor 0° C. de viriaalcoëfficient B op $584 \,.\, 10^{-6}$ werd gesteld. (Wij zullen terstond zien, dat dit *iets* te laag is, daar deze tusschen 588 en $594 \,.\, 10^{-6}$ moet inliggen).

Neemt men nu ook bij 20° C. voor de verhouding $b_g : a$ de waarde 2,545 aan, dan berekent men uit $RTb_g - a = 657{,}12 \,.\, 10^{-6}$ gemakkelijk:

$$a_{20^0} = 379{,}9 \,.\, 10^{-6} \quad ; \quad (b_g)_{20^0} = 966{,}8 \,.\, 10^{-6} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Daar de waarden bij 0° C. hiervan in geen geval ver verwijderd zullen zijn, zoo is het duidelijk dat de vroeger door ons en anderen aangenomen waarde $a = 300 \,.\, 10^{-6}$ veel te laag is, en moet worden verhoogd tot ongeveer $380 \,.\, 10^{-6}$, en b van $900 \,.\, 10^{-6}$ tot ongeveer $970 \,.\, 10^{-6}$.

De waarde van a (en dus ook die van b_g) is derhalve tusschen 0° C. (273° abs.) en $T_k = 33°$ abs. toegenomen in reden van 380 tot 486, d. w. z. van 1 : bijna 1,3. En wij zullen dadelijk zien dat deze toename zich beneden T_k (tot ongeveer $\frac{1}{2}\, T_k$) nog uitstrekt van 486 tot ongeveer 670, d. w. z. dat de aantrekking bij 16° abs. bijna 1,4 maal grooter is dan die bij de kritische temp. Het is dus — zooals wij boven reeds opmerkten — volmaakt onnoodig de grootheid a beneden T_k met het *volume* te doen toenemen. De gevonden toename wordt reeds volkomen door den *directen temperatuurinvloed* gedekt.

VI. Algemeene beschouwingen over de temperatuur-afhankelijkheid.

Voor het feit dat b afneemt bij hoogere temperatuur, kan een theoretische grond worden aangevoerd in de omstandigheid dat de waarde van b *uitsluitend* wordt bepaald *op het oogenblik der botsingen*, en *door* die botsingen der moleculen. Wanneer, *in de eerste plaats*, de atomen binnen het molecuul een zekere evenwichtspositie t. o. v. elkaar innemen zoo zal deze bij de botsing noodzakelijk gewijzigd worden. De atomen zullen elkaar dichter naderen, tot zoolang de normaal gerichte relatieve snelheid der botsende moleculen is uitgeput; eerst dan zal tengevolge der door de verschuiving

uit den evenwichtsstand opgewekte afstootende kracht het botsende molecuul door het andere worden teruggeworpen. Berekent men nu de waarde van het botsingsviriaal in de onderstelling der varieerende grootte van b tijdens de botsing, dan verkrijgt men (zie § VII) een uitdrukking van den vorm

$$b_g = 4m \times f(T) \, , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

waardoor de afname van b_g met de temperatuur kan worden verklaard. Inderdaad zal bij lage temperatuur de gemiddelde snelheid bij de botsing zeer gering zijn, zoodat het molecuul betrekkelijk weinig zal worden ingedrukt, terwijl bij hoogere temperatuur de snelheid en daardoor ook de indrukking belangrijk grooter zal wezen.

Reeds in mijne Verhandeling van 1903 (l. c. p. 720 onder) merkte ik t. o. v. de toenmaals geconstateerde afname van b_0, zonder nader te precizeeren, op: „*Het is alsof bij hoogere temperatuur de atomen in het molecuul elkaar dichter kunnen naderen dan bij lagere temperatuur*".

Nu leert een nadere berekening evenwel, dat de bovenvermelde $f(T)$, welke bij benadering (zie de volgende paragraaf) met $(1-\alpha \sqrt{T})^2$ evenredig is, de gevonden waarden der viriaalcoëfficienten B boven 20° C. (het eene vaste punt, waarop de berekening van $4m$ en den coëfficient α gebaseerd is) en vooral beneden T_k (het tweede vaste punt) niet voldoende weergegeven.[1]) Men vindt *te lage* waarden. Bij 200° C. zou B slechts $= 1170 \, . \, 10^{-6}$ zijn, terwijl uit AMAGAT's proeven 1280 zou volgen. En bij — 252°, — 255° — 257° zouden de slechts weinig toenemende waarden 403, 419 en 429 voor — B volgen, terwijl de sterk toenemende waarden 480, 500 en 630 (ongeveer) in werkelijkheid uit de proeven van K. ONNES zouden volgen.

Dit verloop wijst eerder op een *exponentioneele* functie van T. Inderdaad zal, *in de tweede plaats*, bij de botsingen zijn rekening te houden met den invloed van het *krachtsveld* op de distributie (dichtheid) der moleculen rondom het beschouwde molecuul, bv. volgens de theorie van BOLTZMANN. Men komt dan tot een uitdrukking voor b_g (wanneer men nl. voor b_g *dezelfde* temperatuursfunctie aanneemt als voor a gevonden wordt, hetgeen met de BOLTZMANN'sche formule echter in strijd zoude zijn) van den vorm

$$b_g = (b_g)_\infty \times \frac{RT}{\alpha'} \left(e^{\frac{\alpha'}{RT}} - 1 \right) , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

waarin $(b_g)_\infty$ de grenswaarde bij zeer hooge temp. voorstelt, evenals zooeven $(b_g)_0 = 4m$ de grenswaarde bij zeer lage temperatuur aangaf.

---

[1]) D. w. z. wanneer men voor a *dezelfde* temperatuursfunctie laat gelden, en dus a met b laat *mede* veranderen (Zie ook de Noot bij § 2).

Thans vindt men betere aansluiting boven 20° C. (bv. $B = 1280.10^{-6}$ in volkomen aansluiting met AMAGAT), en eveneens beneden T_k, waar men bij de bovengenoemde temperaturen thans 470, 525 en $570 . 10^{-6}$ vindt. Maar nu zijn de waarden *tusschen* 20° C. en T_k bijna alle iets te klein. Dit is wellicht te verhelpen door ook de eerste invloed (die der molecuul-indrukking) een — zij het ook geringe — rol te doen spelen, waardoor het mogelijk wordt den exponent a' iets kleiner te doen uitvallen, zoodat de kromming tusschen 20° C. en T_k wat geringer wordt.

In elk geval schijnt echter — tenminste bij *waterstof* — de invloed der (*ware*) molecuul-verkleining door indrukking, tengevolge van het starre atoomsysteem, zeer gering te zijn tegenover den veel sterkeren invloed van de (*schijnbare*) molecuulverkleining tengevolge van den afnemenden invloed van het krachtsveld bij hoogere temperaturen.

Maar wij zullen (in het Vervolgstuk) zien, dat ook de BOLTZMANN'sche distributiefunctie niet kan gehandhaafd worden, zoodat door ons een *geheel nieuwe theorie* voor de berekening van a en b zal moeten worden opgesteld.

VII. Het botsingsviriaal bij indrukking der moleculen.

Hoewel de invloed tengevolge der indrukking van het molecuul bij de botsingen in het door ons beschouwde geval van *waterstof* dus wel zeer gering kan geacht worden, zal het toch zijn nut kunnen hebben dit geval kortelijk na te gaan, met het oog op andere stoffen, waar zich deze invloed in *merkbare* mate zou kunnen doen gelden.

Stel de evenwichtsafstand der ladingen van de twee atomen in het molecuul $= r_0$, dan zal de quasi-elastische kracht bij een kleine verplaatsing $\delta = r - r_0$ kunnen worden voorgesteld door

$$F = \varepsilon (r - r_0) \quad , \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10)$$

waarin $\varepsilon = \dfrac{\nu e^2}{r_0^3}$ is, wanneer ν de valentie der atomen (of atoomgroepen) en e de elementairlading voorstelt. Is $r > r_0$, dan ontstaat er een aantrekkende kracht tusschen de beide atomen; is $r < r_0$ dan een afstootende kracht. Nu zal blijkbaar de afstand r_a, waarop de atomen elkaar bij de botsing het dichtst zullen naderen, kunnen worden berekend uit

$$\tfrac{1}{2} \mu (V_r)_n^2 = \int_{r_0}^{r_a} 2\varepsilon (r - r_0)\, dr = \varepsilon (r_a - r_0)^2 = \varepsilon (r_0 - r_a)^2 \,,$$

wanneer μ de massa is van een molecuul en $(V_r)_n$ de relatieve, normaal gerichte snelheid, waarmede het eene molecuul tegen het andere aanbotst. Wij nemen hierbij natuurlijk aan dat bij *zeer hooge* tempe-

raturen r_a nooit $= 0$ kan worden, daar dit verhinderd zou worden door de alsdan optredende zeer groote afstooting, welke niet meer door de bovenstaande betrekking (10) wordt voorgesteld, aangezien deze alleen voor betrekkelijk kleine waarden van $\delta = r - r_0$ geldt. (De factor 2 is ingevoerd, omdat bij de botsing de krachtswerking door de *beide* moleculen samen wordt uitgeoefend).

Nu is de middelwaarde van $^1/_2 \mu V^2$ gelijk aan $\frac{3}{2}\frac{RT}{N}$, wanneer N het geheele aantal aanwezige moleculen voorstelt, zoodat de middelwaarde van $^1/_2 \mu (V_r)_n{}^2$ het $^2/_3$ deel hiervan zal zijn [1]), derhalve $= RT : N$, Wij hebben dus ter bepaling van r_a de betrekking

$$\varepsilon (r_0 - r_a)^2 = \frac{RT}{N} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Ter verdere berekening van het afstootend viriaal gaan we uit van

$$pv = RT - \tfrac{1}{3} \Sigma \varrho f(\varrho),$$

waarin $f(\varrho)$ bij aantrekking positief moet worden gerekend. De sommatie uitvoerende, wordt

$$pv = RT - \tfrac{1}{6} N \int_{\varrho_a}^{\varrho_0} dN \varrho f(\varrho) ,$$

waarin dN — het aantal moleculen in een bolschaal ter dikte $d\varrho$ rondom het bolvormig gedachte molecuul — wordt voorgesteld door $dN = 4\pi\varrho^2 \, d\varrho \times n \times \tau$, waarin n het aantal moleculen in de voluumeenheid en τ de dichtheidsfactor, die bij oneindig groot volume $= 1$ is, doch bij willekeurig volume door $\tau = \frac{b}{b_g} \frac{v}{v - b}$ wordt voorgesteld. Daar onze beschouwingen voorloopig slechts op b_g betrekking hebben, stellen wij dus $\tau = 1$. Er is door 2 gedeeld, omdat anders bij de sommatie ieder molecuulpaar dubbel zou zijn gerekend. Verder is ϱ_0 de molecuulstraal, overeenstemmende met r_0 in (11), terwijl ϱ_a met r_a correspondeert. Men verkrijgt dus nu:

$$pv = RT - {}^2/_3 \, \pi N n \int_{\varrho_a}^{\varrho_0} \varrho^3 f(\varrho) \, d\varrho .$$

Daar $^2/_3 \pi \varrho_0{}^3 \times N = 4m = (b_g)_{T=0}$ is, zoo heeft men ook:

---

[1]) Immers, dit is de gemiddelde *relatieve, normale* snelheid. En nu is $V_r = V\sqrt{2}$, dus $^1/_2 \mu \, V_r{}^2 = 2 \times {}^3/_2 \, RT : N = 3 \, RT : N$. Maar de middelwaarde van $V^2{}_n$ is $= {}^1/_3$ van die V^2, zoodat $^1/_2 \mu \, (V_r)^2{}_n = RT : N$ wordt.

$$pv = RT - \frac{n(b_g)_0}{\varrho_0^3} \int\limits_{\varrho_a}^{\varrho_0} \varrho^3 f(\varrho)\, d\varrho \,.$$

Hierin is $f(\varrho)$ volgens (10) — vermenigvuldigd met 2, zie boven $= 2\varepsilon\,(r - r_0) = 2\varepsilon\,(\varrho - \varrho_0)$. Verder is

$$\int\limits_{\varrho_a}^{\varrho_0} \varrho^3 (\varrho - \varrho_0)\, d\varrho = \left(\frac{\varrho^5}{5} - \frac{\varrho_0 \varrho^4}{4}\right)_{\varrho_a}^{\varrho_0} = \tfrac{1}{5}(\varrho_0^5 - \varrho_a^5) - \tfrac{1}{4}\varrho_0(\varrho_0^4 - \varrho_a^4)$$

$$= -\tfrac{1}{20}\varrho_0^5 (1 - 5x^4 + 4x^5)\,,$$

wanneer $\varrho_a : \varrho_0 = x$ wordt gesteld. Hierin is alzoo ϱ_0 de normale lineaire afmeting van het molecuul vóór de botsing, terwijl ϱ_a de kleinste afmeting voorstelt op het hoogtepunt der botsing. Wij vinden dus ten slotte:

$$pv = RT + n\,(b_g)_0 \times \tfrac{1}{10}\,\varepsilon\varrho_0^2 (1 - 5x^4 + 4x^5)\,.$$

Volgens (11) is nu

$$\varepsilon\,(r_0 - r_a)^2 = \varepsilon\,(\varrho_0 - \varrho_a)^2 = \varepsilon\varrho_0^2 (1 - x)^2 = \frac{RT}{N}\,,$$

zoodat wij verkrijgen:

$$pv = RT\left[1 + \frac{n}{N}(b_g)_0 \frac{1 - 5x^4 + 4x^5}{10(1-x)^2}\right] =$$

$$= RT\left[1 + \frac{(b_g)_0}{v} \times \frac{1}{10}(1 + 2x + 3x^2 + 4x^3)\right],$$

daar $N : n$ blijkbaar $= v$ is. Stelt men nu

$$(b_g)_T = (b_g)_0 \times \tfrac{1}{10}(1 + 2x + 3x^2 + 4x^3)\,,$$

zoo wordt als vroeger (bij oneindig groot volume, en de aantrekking niet mede gerekend):

$$pv = RT\left(1 + \frac{(b_g)_T}{v}\right).$$

Nu kan men voor $x = \varrho_a : \varrho_0$ schrijven $1 - a\sqrt{T}$, daar volgens (11) $(1-x)^2 = \dfrac{RT}{N\varepsilon\varrho_0^2} = a^2 T$ is, waarin dus a een coëfficient, afhangende van de grootte der quasi-elastistische atoomkrachtsconstante ε in (10), nl. $\varepsilon = ve^2 : r_0^3$, zoodat $a^2 = \dfrac{R : N}{v\dfrac{\varrho_0^2}{r_0^3}e^2}$ is. Daardoor vindt men ten slotte voor $(b_g)_T$:

$$\underline{(b_g)_T = (b_g)_0 \times [1 - 2a\sqrt{T} + {}^3/_2\,(a\sqrt{T})^2 - {}^2/_5\,(a\sqrt{T})^3]}\,, \quad (12)$$

waar de vorm tusschen [ ] ook $=(1-\alpha\sqrt{T})^2+{}^1/_2(\alpha\sqrt{T})^2(1-{}^4/_5\,\alpha\sqrt{T})$ kan geschreven worden.

Bij $T=0$ wordt dus $(b_g)_T=(b_g)_0=4\,m$, maar bij alle andere temperaturen is $b_g<4\,m$, tengevolge van de *tijdelijk* gedurende de botsing intredende verkleining van het molecuul. De uiterste grens dezer verkleining is bepaald door de verhouding $\varrho_a{}^3:\varrho_0{}^3=x^3$, derhalve door de uitdrukking $(1-\alpha\sqrt{T})^3$.

Bij lage temperaturen zal de uitdrukking tusschen [ ] bij benadering door $(1-\alpha\sqrt{T})^2$ kunnen worden voorgesteld.

VIII. Berekening der waarden van a, b, en B.

Berekenen wij nu uit de waarden van b_g bij de beide vaste punten 20° C. en T_k, d.w.z. $b_g=967\,.\,10^{-6}$ en $b_g=1236\,.\,10^{-6}$ (zie boven), de waarden der beide konstanten $(b_g)_0=4\,m$ en α, zoo vinden wij:

$$(b_g)_0=1393{,}4 \quad ; \quad \alpha=0{,}01022 \quad . \quad (a_0=547{,}5)$$

De correspondeerende grenswaarde van a_0 wordt verkregen uit $b_g:a=$ konst. $=2{,}545$ (zie boven). Wij hebben dus voor willekeurige waarden van b_g en a:

$$b_g=(b_g)_0\times f(T) \quad ; \quad a=a_0\times f(T)\,, \quad \ldots \ldots \tag{13}$$

waarin in het door ons beschouwde geval $f(T)=1-2\alpha\sqrt{T}+$ $+{}^3/_2(\alpha\sqrt{T})^2-{}^2/_5(\alpha\sqrt{T})^3$ is.

Voor den 2en viriaalcoëfficient B wordt dan verder gevonden:

$$B=RT\,b_g-a=a\left(RT\frac{b_g}{a}-1\right)=a_0 f(T)\left(\frac{T}{T_B}-1\right), \tag{14}$$

door $b_g:a=1:RT_B$ $(=2{,}545)$ is (zie § IV). T_B is de temperatuur van het BOYLE-punt. Zoodoende werden de volgende tabellen berekend. (Zie voor de tabellen pag. 860 en 861).

In tabel I zijn alle waarden vereenigd, welke aan de berekening van a, b_g en B *ten grondslag* liggen — niet alleen voor het geval dat $f(T)=1-2\alpha\sqrt{T}+$ etc., maar ook voor het geval dat $f'(T)=$ $=\frac{RT}{\alpha'}\left(e^{\frac{\alpha'}{RT}}-1\right)$ wordt aangenomen (zie § VI). De waarden van $(b_g)_\infty$ en α' zijn daarbij wederom uit de vaste waarden bij 20° C. en T_k berekend. Gevonden werd:

$$(b_g)_\infty=938{,}2 \quad : \quad \alpha'=1:15{,}562=0{,}06426\,.\,(a_\infty=368{,}6)$$

Stelt men $\alpha':RT=y$, dan kan men bij de hoogere temperaturen $f'(T)=(e^y-1):y$ gemakkelijk berekenen uit $f'(T)=1+{}^1/_2\,y+$ $+{}^1/_6\,y^2+\ldots$

In tabel II vindt men de waarden van a, b_g en B vereenigd, welke met de zoo gevonden waarden van $f(T)$, $f'(T)$ en ${}^T/_{T_B}-1$

uit (13) en (14) kunnen worden berekend. In de voorlaatste kolom zijn de waarden aangegeven van B, welke uit de proeven van K. ONNES en AMAGAT zouden volgen.

TABEL I.

t	$T_{(abs)}$	RT	$\frac{1}{RT}$	$\sqrt{T}$	$\frac{T}{T_B} - 1$	$\alpha \sqrt{T}$	$f(T)$	$\frac{\alpha'}{RT}$	$f'(T)$
200°,25 C.	473,34	1,73226	0,5773	21,76	3,409	0,2223	0,6251	0,03710	1,0188
100	373,09	1,36537	0,7323	19,32	2,475	0,1975	0,6605	0,04706	1,0239
20	293,09	1,07261	0,9323	17,12	1,730	0,1750	0,6938	0,05991	1,0306
0	273,09	0,99941	1,0006	16,53	1,544	0,1689	0,7031	0,06430	1,0328
— 103,54	169,55	0,62049	1,6116	13,02	0,5791	0,1331	0,7594	0,1036	1,0540
— 139,84	133,25	0,48765	2,0507	11,54	0,2410	0,1179	0,7844	0,1318	1,0686
— 165,72 (T_B)	107,37	0,39294	2,5450	10,36	0	0,1059	0,8045	0,1635	1,0864
— 182,75	90,34	0,33062	3,0247	9,505	— 0,1586	0,09714	0 8195	0,1944	1,1038
— 204,62	68,47	0,25057	3,9909	8,275	— 0,3623	0,08457	0,8414	0,2565	1,1399
— 217,32	55,77	0,20410	4,8996	7,468	— 0,4804	0,07632	0,8554	0,3148	1,1753
— 239,91 (T_k)	33,18	0,12143	8,2306	5,760	— 0,6910	0,05887	0,8874	0,5289	1,3180
— 252,47	20,62	$0,07546^2$	13,252	4,541	— 0 8080	0,04641	0,9100	0,8516	1.5775
— 255,32	17,77	$0,06503^2$	15,378	4,215	— 0,8345	0,04308	0,9166	0,9882	1,7065
— 257,10	15,99	$0,05851^8$	17,088	3,999	— 0,8511	0,04087	0.9208	1,0981	1,8199

Wat de waarde van $10^6 B$ bij 0° C. betreft, zoo is het dus duidelijk dat deze in elk geval in de buurt van 590 zal liggen (594 à 588 al naarmate men de eene of de andere theoretische interpolatieformule gebruikt). De door K. ONNES aangegeven waarde $580 \cdot 10^{-6}$ schijnt te laag. Uit zijne proeven berekent men zelfs de nòg lagere waarde 566, terwijl uit die van AMAGAT 619 zou volgen. Het gemiddelde van beide waarden, nl. 593, zal niet ver van de waarheid zijn.

Ook bij 100° C. zal de vermoedelijk juiste waarde, nl. 934, dicht bij de middenwaarde der uitkomsten van beide proevenreeksen gelegen zijn (dit gemiddelde van 862 en 997 is 930).

De voorkeur der exponentieele uitdrukking voor $f(T)$ boven de andere met $1 - 2\alpha \sqrt{T} +$ etc. komt vooral uit in de laatste drie waarden van $10^6 B$, uit de proeven bij den onverzadigden H_2-damp beneden T_k berekend, en welke waarden van —480 tot ongeveer —630 loopen. De laatstgenoemde uitdrukking zou hiervoor de slechts

weinig toenemende en veel te lage waarden —403 tot —429 geven, terwijl de exponentieele formule de betere waarden —470 tot —570 levert. Maar hier is wellicht ook quanteneffect in het spel.

TABEL II.

t	10^6a	$10^6 b$	$10^6 B$	10^6a	$10^6 b$	$10^6 B$	$10^6 B$ *gevonden*	10^6 a *gev.* = $10^6 B$ *gev.* : $(T/T_B - 1)$
				(368,6)	(938,2)			
200,25° C	342,2	870,9	1166,4	375,6	955,9	1280,3	1280 (*A*)	375,5
100	361,6	920,3	894,9	377,5	960,6	934,1	997 (*A*) 862 (*O*)	(403 à 348)
20	**379,9**	**966,8**	**657,1**	**379,9**	**966,8**	**657,1**	**657,1 (*O, Sch.*)**	**380**
0°	384,9	979,7	594,2	380,8	969,0	587,7	619 (*A*) 566 (*O*)	(401 à 367)
— 103,54	415,8	1058,2	240,8	388,6	988,9	225,0	240 (*O*)	414
— 139,84	429,5	1093,1	103,5	393,9	1002,6	94,9	108 „	448
— 165,72 (T_B)	440,5	1121,1	0	400,5	1019,2	0	0 „	—
— 182,75	448,7	1141.9	— 71,2	406,9	1035,6	— 64,5	(— 82) „	(517)
— 204,62	460,7	1172.5	— 166,9	420,2	1069,4	— 152,2	— 171 „	472
— 217,32	468,3	1191,8	— 225,0	433,3	1102,6	— 208,2	(— 243) „	(506)
— 239,91 (T_K)	**485,9**	**1236,4**	**— 335,8**	**485,9**	**1236,4**	**— 235,8**	**— 336 „**	**486**
— 252,47	498.4	1268,4	— 402,7	581,5	1480,0	— 469,8	— 480 ± „	594
— 255,32	501,8	1277,1	— 418,8	629,1	1601,0	— 525,0	— 500 ± „	599
— 257,10	504,1	1282,9	— 429,0	670,9	1707,4	— 571,0	— 630 ± „	740
	↓ 547,5	↓ 1393,4	↓ — 547,5					
	met $f(T) =$ $= 1 - 2\alpha\sqrt{T} +$ etc.			met $f'(T) =$ $= (e^{\alpha'/RT} - 1) : \alpha'/RT$				

Uiterst leerzaam is ook nog de laatste kolom, waarin de waarden van $10^6 B$ (gevonden), gedeeld door $T/T_B - 1$, zijn aangegeven. Is nl. inderdaad de verhouding $b_g : a =$ konstant, zooals wij op grond van het in § III en IV medegedeelde reden hebben te veronderstellen, dan geeft het quotient $B : (T/T_B - 1)$ volgens (14) bij elke temperatuur de waarde van a aan. Men ziet dan nòg duidelijker dat bij 0° en 100° de waarnemingen van AMAGAT te hooge waarden leveren, die van K. ONNES te lage waarden (in verband met de *vaste* waarde bij 20° C.). En dat verder de uit de waarnemingen

van K. O. berekende B-waarden bij —183° en —217° uit het kader vallen, daar zij te hooge waarden voor $10^6 a$ leveren, nl. 517 en 506, welke waarden hooger zouden zijn dan die bij T_k, hetgeen onmogelijk is.

In het volgende gedeelte iets over de theoretische afleiding der exponentieele formule, ook in verband met de vroegere beschouwingen van Reinganum en mij, en van de latere van Keesom te dien opzichte; gevolgd door de opstelling eener geheel nieuwe theorie aangaande het aantrekkings- en botsingsviriaal. Daarna zal ook de voluuminvloed ter sprake komen, alsmede de vloeistofvolumina in het verzadigingsgebied, en verder de berekening der waarden van den viriaalcoëfficient B uit het materiaal van Amagat en K. Onnes, waarvan de uitkomsten reeds in bovenstaande tabel II zijn vermeld.

Fontanivent, 1916—1917. (*Wordt vervolgd*).

De vergadering wordt gesloten.

---

17 Januari 1918.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING VAN ZATERDAG 24 NOVEMBER 1917.

DEEL XXVI.

N°. 5.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.

Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van den Heer H. ZWAARDEMAKER dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

2°. Bericht van het overlijden op 20 Augustus l.l. van Baron DAIROKU KIKUCHI, President van de „Imperial Academy" te Tokio.

Dit bericht is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN doet, mede namens den Heer A. L. TH. MOESVELD, eene mededeeling over: „*De Invloed van Druk op de Oplosbaarheid van Stoffen* II. *Bepaling der fiktieve Volume-verandering bij het Oplossingsproces.*"

1. In onze eerste mededeeling onder bovenstaanden titel[1]) is er op gewezen, dat de verschijnsels, die zich voordoen, wanneer de bij T^0 verzadigde oplossing eener stof bij die temperatuur aan een uitwendigen hydrostatischen druk π wordt onderworpen, kunnen worden beschreven door de uitdrukking:

$$\left(\frac{dlC}{d\pi}\right)_T = \frac{\Delta V}{RT(1-C)\left(\frac{dlp}{dC}\right)_T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

welke vergelijking den vorm:

$$\left(\frac{dlC}{d\pi}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

aanneemt, indien de bedoelde oplossing de wet van RAOULT volgt.

Hierin is C de oplosbaarheid der onderzochte stof in het gebruikte oplosmiddel bij T^0, p de dampdruk der bij die temperatuur verzadigde oplossing, π de uitwendige druk, die op de oplossing wordt uitgeoefend, R de gaskonstante en ΔV de *fiktieve* (differentieele) volume-verandering, die intreedt, wanneer in een onbegrensde hoeveelheid der bij T^0 verzadigde oplossing een mol stof in oplossing treedt.

Nu weten wij ook, dat:

$$\left(\frac{dlC}{dT}\right)_\pi = -\frac{\Delta Q}{RT^2(1-C)\left(\frac{dlp}{dC}\right)_T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

waarin ΔQ de fiktieve oploswarmte bij de temperatuur T voorstelt, d.i. de hoeveelheid warmte, die wordt ontwikkeld, indien men in een onbegrensde hoeveelheid der bij T^0 verzadigde oplossing een mol stof oplost.

Uit (1) en (3) volgt:

$$\frac{dC}{d\pi} : \frac{dC}{dT} = -\frac{T\Delta V}{\Delta Q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

In verband met de groote experimenteele moeilijkheden, die zich voordoen, wanneer men de grootheden, die in deze vergelijking voorkomen, wil bepalen, was het tot het tijdstip, waarop het hier

[1]) Deze Verslagen **26**, **134** (1917).

te beschrijven onderzoek aanving, niet gelukt hare juistheid te toetsen. Wij hebben ons ten doel gesteld zulks te doen; de ontwikkeling der experimenteele techniek in de laatste jaren scheen de mogelijkheid daartoe te openen.

In de volgende regels stellen wij ons voor te beschrijven, op welke wijze de grootheid $\Delta v = \frac{\Delta V}{M}$ experimenteel kan worden bepaald; M stelt hierin het molekulair gewicht der opgeloste stof voor.

2. Aan de hand van de voorstelling door BAKHUIS ROOZEBOOM

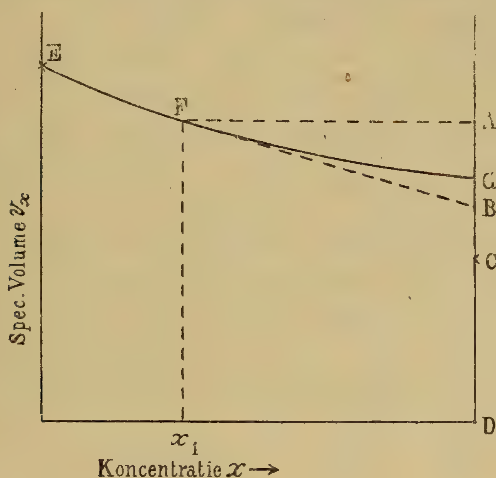


Fig. 1.

gegeven [1]), kunnen wij twee methoden ontwikkelen, die ons in staat stellen de fiktieve volumeverandering te bepalen.

Worden in een rechthoekig koördinatensysteem op de abscissen de koncentraties (x = grammen vaste stof per gram oplossing) afgezet, op de ordinaten de specifieke volumina (v_x) dier oplossingen bij gegeven temperatuur (T), dan stelt de kromme EFG het verloop van v_x als funktie van x voor. Is x_1 de verzadigingskoncentratie bij T^0, dan heeft het stuk EF der kromme betrekking op *on*verzadigde, het gedeelte FG op (bij T^0) *over*verzadigde oplossingen.

De te bepalen fiktieve volumeverandering (Δv), die intreedt, wanneer men in eene onbegrensde hoeveelheid der bij T^0 verzadigde oplossing een gram vaste stof oplost, is nu gelijk aan het stuk BC, als wij door DC (v_s) voorstellen het spec. vol. der vaste stof bij de temperatuur der metingen. B is het snijpunt der raaklijn aan de kromme EFG in het punt $F(x = x_1)$ met de ordinaat DA in

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Braunschweig 1904. 2, 401, 405.

het punt $x=1$, waar wij dus met de zuivere vaste stof te maken hebben. $AD\,(v_{x_1})$ is het spec. volume der bij T^0 verzadigde oplossing.

Uit de figuur blijkt, dat:

$$\Delta v = BC = AD - AB - CD$$

of

$$\Delta v = v_{x_1} + (1 - x_1)\left(\frac{dv}{dx}\right)_{x=x_1} - v_s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

3. De eerste methode, die hierin ligt opgesloten, bestaat uit het bij de verzadigingstemperatuur T doen uitkristalliseeren van een bekend bedrag opgeloste stof uit eene bij die temperatuur *over*-verzadigde oplossing. De tweede methode komt hierop neer, dat men de kromme, die het verband tusschen het spec. volume der oplossing (v_x) en de koncentratie (x) voorstelt, bij de temperatuur T over een zekere uitgestrektheid vastlegt en de waarde van $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{x=x_1}$ uit de vergelijking dier kromme afleidt; v_{x_1} leeren wij kennen uit het verloop der funktie (v_x, x) zoowel als door direkte bepaling, terwijl v_s eveneens direkt wordt gemeten.

4. Hoewel nu de eerste methode meer rechtstreeks de gezochte grootheid Δv levert, moet niet uit het oog worden verloren, dat men langs dien weg eigenlijk bepaalt de grootheid

$$\Delta v' = v_{x_1} + (1 - x_1)\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} - v_s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

waarin x_2 en v_2 de koncentratie resp. het daarbij behoorende spec. volume voorstellen van de *over*verzadigde oplossing, die voor het onderzoek wordt gebruikt. Alleen voor een oneindig weinig oververzadigde oplossing gaat de uitdrukking (6) in (5) over.

Praktisch moet evenwel $x_2 - x_1$ eene niet te geringe waarde hebben, wil men bij het uitkristalliseeren een duidelijk meetbare volumeverandering krijgen en dan hangt de grootte der afwijking tusschen de te meten grootheid Δv en $\Delta v'$ geheel en al af van de kromming der lijn (x, v_x). De tweede methode daarentegen, stelt hooge eischen aan de nauwkeurigheid, met welke het verloop der kromme (x, v_x) moet worden bepaald. Liefst zal men haar ook tot in het gebied der oververzadigde oplossingen voortzetten.

5. Terwijl wij, wat de bizonderheden van het onderzoek betreft, naar onze latere, uitvoerige publikatie verwijzen, moge hier de gang van zaken in groote trekken worden beschreven. Bij het onderzoek der spec. volumina der door ons bestudeerde oplossingen van *m*-dinitrobenzol in aethylacetaat (zie onze eerste mededeeling) met behulp van den pyknometer volgens Sprengel—Ostwald, in den

vorm, die daaraan door EYKMAN [1]) werd gegeven, is ons gebleken, dat deze methode behalve voor de onverzadigde oplossingen ook voor de verzadigde oplossing bruikbare resultaten leverde. Bij de *over*-verzadigde daarentegen moest zij worden verlaten ten gevolge van verschillende bezwaren, over welke hier niet kan worden uitgeweid.

6. Uitnemend bruikbaar daarentegen bleek voor alle te onderzoeken oplossingen zoowel als voor het bepalen van het spec. volume der vaste stof de methode, door ANDREAE [2]) beschreven voor de bepaling der dichtheid van vaste stoffen (kristallen), die wij, in verband met ons doel, hebben gewijzigd.

ANDREAE heeft twee methoden uitgewerkt. De eerste is een verbetering der z.g. zweefmethode van RETGERS [3]); deze vereischt echter, gelijk ANDREAE zegt, volkomen homogene kristallen.

De tweede komt hierop neer, dat de kristallen zich vormen uit eene oververzadigde oplossing, die in den verzadigingstoestand overgaat en dan tevens als pyknometrische vloeistof dienst doet.

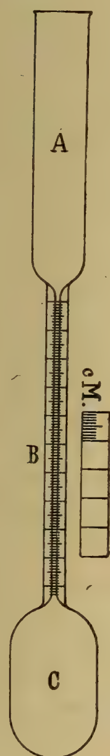


Fig. 2.

7. Terwijl wij voor de oorspronkelijke methode naar ANDREAE's verhandeling verwijzen, geven wij hier een beschrijving der door ons gevolgde wijze van werken, eene vereenvoudiging van die van ANDREAE, welke kan worden toegepast, indien men, zooals in ons geval met stoffen (*m*-dinitrobenzol) heeft te maken, die een betrekkelijk laag smeltpunt hebben. Het gebruikte (glazen) apparaatje is in Fig. 2 afgebeeld.

Het reservoir *C* heeft een inhoud van ± 20 cc., de kapillair *B* een inwendige doorsnede van ± 3 mm. Deze laatste is over haar geheele lengte tusschen *C* en den trechter *A* (welks inhoud ongeveer gelijk is aan dien van *C*) in mm. verdeeld.

Men weegt den dilatometer leeg en bepaalt eens voor al door uitweging met uitgekookt water het volume (bij T^{o}) van *C* tot aan het nulpunt der verdeeling, benevens het kaliber (per mm.) van de kapillair bij die temperatuur.

Ter bepaling van het spec. vol. der vaste stof (bij onze proeven bij 30°,00 C.), gaat men als volgt te werk:

Men brengt 25 à 30 gr. (ruw gewogen) der vaste stof in *A* en plaatst den dilatometer in een cylindrisch vat, dat met zwavelzuur is gevuld. Door verwarming van het

[1]) Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **13**, 13 (1894); zie ook HOLLEMAN, Rec. des Trav. Chim. des Pays Bas **19**, 79 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 109 (1913).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 289 (1889).

zwavelzuur tot ± 95° (het smeltpunt van m-dinitrobenzol ligt bij 89°,8 C.) smelt de stof, en vloeit naar *C*, wanneer men den toestel van tijd tot tijd uit het bad neemt, waardoor *C* wordt afgekoeld. Is *C* bijna geheel gevuld, dan wordt het apparaatje, na afdrogen en afkoelen op de temperatuur der balans, gewogen, waardoor de hoeveelheid gebruikte vaste stof nauwkeurig bekend wordt.

Men voegt nu eene geringe, willekeurige hoeveelheid oplosmiddel (in casu aethylacetaat) toe, die niet slechts de nog aanwezige deeltjes vaste stof uit *A* en *B* naar *C* spoelt, maar die tevens de geheele vaste massa in *C* in oplossing brengt, wanneer de toestel weder in het zwavelzuurbad wordt verwarmd. Is alles in oplossing gegaan, dan koelt men het ondereinde van *C* krachtig af. Hierdoor wordt het kristalliseeren ingeleid. Men plaatst het toestelletje weer in 't bad, maar koelt nu het ondereinde van het vat, waarin zich het zwavelzuur bevindt, door het met een bekerglas, gevuld met zwavelzuur, te omgeven.

De inhoud van den dilatometer koelt op deze wijze langzaam af, het sterkst in *C*, waar zich dan ook voortdurend meer kristallen afzetten. Door draaien van den dilatometer om zijne vertikale as wordt er voor gezorgd, dat de kristallen aanhoudend door de oplossing warrelen, zoodat vasthechten aan den glaswand wordt belet.

Tijdens het uitkristalliseeren neemt het volume af, eensdeels ten gevolge der afkoeling van den toestel, anderdeels door de volumevermindering, die het uitkristalliseeren begeleidt. Men voegt gedurende deze periode voortdurend druppelsgewijs nieuw oplosmiddel toe [1]), totdat ongeveer de temperatuur is bereikt, bij welke de bepaling van het spec. vol. der vaste stof zal worden uitgevoerd (hier 30° C.).

De dilatometer wordt nu in eenen thermostaat geplaatst, die nauwkeurig op konstante temperatuur (hier 30°.00 C.) wordt gehouden; men wacht tot de vloeistof in de kapillair eenen gedurende $^3/_4$ uur niet meer veranderenden stand aan het *onder*einde der verdeeling heeft ingenomen. Die stand wordt genoteerd; daarna wordt het instrument zorgvuldig afgedroogd en na bekoeling gewogen [2]).

8. De temperatuur van onzen thermostaat werd binnen enkele duizendsten van een graad konstant gehouden met behulp van een grooten toluol-regulator volgens OSTWALD. (Inhoud van het reservoir

[1]) Men lette er op, dat deze hoeveelheid zóódanig moet zijn, dat de meniskus later, wanneer de dilatometer op de temperatuur der proef (hier 30°.00 C.) is gekomen, eenen stand inneme, die op het *onder*einde der verdeeling van *B* valt.

[2]) Ten einde het verdampen van vloeistof geheel buiten te sluiten, wordt tijdens het afkoelen op de temperatuur der balanskast de trechterbuis *A* met een kurk afgesloten.

± 400 cc.). De thermometer (volgens Beckmann), die in $^{1}/_{100}$ graden was verdeeld, was een instrument, door de Phys. Techn. Reichsanstalt, te Charlottenburg-Berlin gekontroleerd.

9. Een groot voordeel in het gebruik van dezen dilatometer ligt in het feit, dat na de weging onmiddellijk een nieuwe bepaling kan worden uitgevoerd. Men smelt daartoe de vaste stof weder geheel op, waarbij, ten einde verlies door verdamping van het oplosmiddel te beperken, A met een kurk wordt gesloten, en volgt den boven aangegeven weg, voegt eventueel een nieuwe hoeveelheid oplosmiddel toe (ter vervanging van de vloeistof, die bij het verwarmen is verdampt) enz.

Indien er bij het kristalliseeren vakuolenvorming heeft plaats gehad, zou men dit onmiddellijk aan het resultaat der bepaling kunnen zien: er zou een andere waarde voor het spec. volume der vaste stof worden gevonden.

10. Noemen wij het totaalvolume van het reservoir C, vermeerderd met het volume der kapillair, dat de vloeistofdraad inneemt bij 30°.00 C. v_0, de ingewogen hoeveelheid vaste stof m_1, de hoeveelheid vaste stof + oplosmiddel m_2, het spec. volume der bij 30°.00 C. verzadigde oplossing bij die temperatuur v_x, de koncentratie der bij 30°.00 C. verzadigde oplossing, uitgedrukt in grammen vaste stof per gram *oplosmiddel* x, en eindelijk het spec. volume der vaste stof bij die temperatuur v_s, dan is:

Het gewicht van het toegevoegde oplosmiddel $= m_2 — m_1$.

Daarin gaat in oplossing $(m_2 — m_1)\,x$ gr. vaste stof, zoodat als vaste stof in den dilatometer overblijft:

$$m_1 - (m_2 - m_1)\,x \text{ gr.} \qquad (7)$$

In den vorm van verzadigde oplossing is daarin aanwezig:

$$(m_2 — m_1) + (m_2 — m_1)\,x = (1 + x)\,(m_2 — m_1) \text{ gr.}$$

en daar het spec. volume dier oplossing v_x bedraagt, is het volume der in het reservoir C aanwezige verzadigde oplossing:

$$(1 + x)\,(m_2 — m_1)\,v_x.$$

Het volume der vaste stof in den dilatometer bedraagt dus:

$$v_0 - (1 + x)\,(m_2 - m_2)\,v_x \qquad (8)$$

Uit (7) en (8) volgt voor het spec. vol. der vaste stof bij 30°.00 C.:

$$v_s = \frac{v_0 - (1 + x)\,(m_2 — m_1)\,v_x}{m_1 - (m_2 — m_1)\,x} \qquad (9)$$

Hierin is

$$x = 0{,}5251 \text{ [1]}$$

en

$$v_x = 0.96978. \text{ [2]}$$

[1]) Zie eerste mededeeling. Men lette er op, dat x hier voor 1 atm. druk geldt.
[2]) Zie beneden § 15.

In tabel I vindt men de waarden, die bij de verschillende metingen (in verband met de aflezingen van den stand der vloeistof in de kapillair, na telkens herhaald opsmelten der vaste stof en toevoeging van nieuw oplosmiddel) in twee proeven zijn gevonden. Alle wegingen zijn op het ledig herleid; de gewichten waren gekontroleerd volgens de methode, door F. KOHLRAUSCH beschreven [1]).

TABEL I.

Bepaling van het spec. volume van *m*-dinitrobenzol bij 30°.00 C.

	Eerste proef				Tweede proef			
m_1	29.1651	29.1651	29.1651	29.1651	25.1985	25.1985	25.1985	25.1985
m_2-m_1	3.5041	3.4936	3.4880	3.4725	5.6779	5.6705	5.7336	5.7252
$(m_2-m_1)x$	1.8400	1.8345	1.8315	1.8234	2.9815	2.9776	3.0107	3.0063
$(m_2 \; m_1)(1+x)$	5.3441	5.3281	5.3195	5.2959	8.6594	8.6481	8.7443	8.7315
$m_1 \; (m_2-m_1)x$	27.3251	27.3306	27.3336	27.3417	22.2170	22.2209	22.1878	22.1922
v_0	22.6334	22.6238	22.6171	22.6001	22.5868	22.5809	22.6519	22.6419
$(1+x)(m_2-m_1)v_x$	5.1826	5.1670	5.1587	5.1358	8.3977	8.3868	8.4798	8.4674
$v_0-(1+x)(m_2-m_1)v_x$	17.4508	17.4568	17.4584	17.4643	14.1891	14.1941	14.1721	14.1745
v_s	**0.63864**	**0.63872**	**0.63870**	**0.63872**	**0.63867**	**0.63877**	**0.63872**	**0.63872**
Aflezing v/d Kapillair	7.5	6.2	5.3	3.0	1.2	0.4	10.0	8.65
Inhoud in cc.	0.0555	0.0459	0.0392	0.0222	0.0089	0.0030	0.0740	0.0640

[1]) Lehrbuch der praktischen Physik, Leipzig 1910. blz. 62.

De cijfers, voorkomende in de laatste twee regels der tabel, geven de aflezingen op de kapillair aan benevens den inhoud van het door den vloeistofdraad bij elk der proeven ingenomen deel der kapillair. (1 mm. bleek bij uitweging bij 30°,00 C. met 0.0074 cc. te korrespondeeren).

11. Opgemerkt dient te worden, dat in beide proeven na het opsmelten der vaste stof bij de eerste bepaling kleine belletjes ontweken, die tijdens het opstijgen in de vloeistof werden samengeknepen. Steeds werd gekontroleerd, of dit verschijnsel zich bij eene bepaling voordeed; bij alle bepalingen, behalve bij de eerste van elke serie, bleef het geheel uit. Het resultaat der eerste meting is dan ook niet in het gemiddelde opgenomen.

De goed overeenstemmende bepalingen leveren als gemiddelde

$$(v_s)_{30^0.00 C.} = \mathbf{0.63872}$$

12. Uit de literatuur zijn ons slechts twee onderzoekingen over de waarde van v_s bekend geworden: LOBRY DE BRUYN [1]) geeft daarvoor 0,6349 bij 18°, bepaald volgens de zweefmethode, maar hij merkt daarbij op: „pour le métadinitrobenzène il est assez difficile d'obtenir de bons cristaux, ou des particules de cristaux tout à fait limpides".

BLOCK [2]) heeft voor v_s gevonden:

bij	0°,20	0,5743
	8,15	0,5791
	22,50	0,5877

Deze cijfers, eveneens bepaald volgens de zweefmethode, leveren bij extrapolatie op 30°.00 C. de waarde 0,5921, een cijfer, dat blijkbaar enorm afwijkt van het door ons gevondene. Het is ons niet gelukt de reden te vinden voor dit groote verschil, daar nadere gegevens bij BLOCK ontbreken.

13. De bepalingen van het spec. vol. van oplossingen van *willekeurige* (maar nauwkeurig bekende) koncentratie werden met een dergelijken dilatometer uitgevoerd, welks volume nauwkeurig was vastgesteld, evenals dat van de deelen der kapillaire buis. Deze laatste had thans een inwendige doorsnede van ruim 1 mm. De inhoud van C bedroeg ongeveer 25 cc. Daar de oververzadigde oplossingen voor twee doeleinden werden gebruikt, n.l. zoowel ter bepaling van haar spec. vol. als ter direkte meting van de volumeverandering, die bij het uitkristalliseeren van een bekend bedrag

[1]) Recueil des Trav. Chim. des Pays Bas **13**, 101 (1894). Speciaal pag. 113.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 385 (1912). Speciaal pag. 406.

vaste stof intreedt, werd de volgende weg ingeslagen: In A wordt een zekere hoeveelheid der vaste stof (ruw) ingewogen en door smelting (zie § 7) naar C gebracht. Daarna wordt de dilatometer met inhoud nauwkeurig gewogen, waardoor de hoeveelheid vaste stof bekend wordt. Men brengt den toestel in het zwavelzuurbad, verwarmt en voegt nu zooveel oplosmiddel toe, dat de ontstaande (bij 30°.00 C.) oververzadigde oplossing, die alleen door zeer langzame afkoeling oververzadigd kan worden gehouden, in het bovenste deel der verdeelde kapillair komt te staan, wanneer men den dilatometer in den thermostaat op 30°.00 C. brengt. Blijft de meniskus gedurende $^1/_2$ uur staan, dan verwijdert men den dilatometer uit den thermostaat, droogt hem zorgvuldig af en weegt na bekoeling.

Deze manipulaties leveren de benoodigde gegevens ter berekening van het spec. volume bij 30°.00 C. der onderzochte oplossingen.

14. Teneinde nu ook de volumeverandering te bepalen, die intreedt, wanneer een bekend bedrag vaste stof uit een oververzadigde oplossing van bekende koncentratie bij 30°.00 C. uitkristalliseert, gingen wij, aansluitend aan de proef, in § 13 beschreven, als volgt te werk:

Men plaatst den dilatometer weder in den thermostaat (30°.00 C.); een groot deel der tijdens het wegen uitgekristalliseerde vaste stof gaat nu weder in oplossing en dit gaat voort, totdat de oplossing bij 30°.00 C. weder verzadigd is. Die verzadiging treedt betrekkelijk spoedig in, nl. na ± $^1/_4$ uur, vooral, wanneer men den dilatometer van tijd tot tijd om zijne vertikale as heen en weer draait, zoodat de oplossing wordt omgeroerd. Daar men bij het inwegen der vaste stof er voor had gezorgd, dat de oververzadiging (zie § 13) van dien aard werd, dat de volumeverandering bij het uitkristalliseeren van de *overmaat* vaste stof bij 30°.00 C. ± met den inhoud van de kapillair overeenkomt, stond nu de meniskus (na het uitkristalliseeren van die overmaat) in het ondereinde der schaal. Deze wijze van werken is noodzakelijk ten einde te voorkomen, dat de vloeistof, die in de kapillair staat, niet gelegenheid vindt zich te verzadigen.

Wordt daarna eene bepaling uitgevoerd waarbij men een grooter bedrag vaste stof doet uitkristalliseeren, uitgaande van eene sterker oververzadigde oplossing, dan daalt de vloeistof beneden het nulpunt der schaal; ten einde haar weder op de schaal te brengen en aflezing mogelijk te maken, voegt men eene van te voren afgewogen hoeveelheid kwik toe; met behulp van het bekende spec. volume van kwik bij 30°.00 C. leert men het volume van het toegevoegde kwik kennen en brengt dit in rekening.

In verband met de bekende gewichtshoeveelheid der oorspronkelijke

oplossing kan nu uit de twee aflezingen van den stand van den meniskus in de kapillair (eerste aflezing in de proef, in § 13 beschreven, tweede aflezing na uitkristalliseeren der vaste stof) de volumeverandering worden gevonden, die intreedt bij het uitkristalliseeren van eene zoodanige hoeveelheid vaste stof, als wordt berekend uit de bekende koncentratie der eerst onderzochte oververzadigde oplossing (§ 13) en de verzadigingskoncentratie bij 30°.00 C., welke uit de oplosbaarheidsbepalingen (zie onze eerste mededeeling) bij die temperatuur en 1 atm. druk bekend is.

TABEL II.

Bepaling van het spec. volume van oplossingen van *m*-dinitrobenzol in aethylacetaat bij 30°.00 C.

Oplossing	Gew. vaste stof in grammen	Gew. der oplossing in grammen	Koncentratie x in grammen op 1 gram oplossing	Volume der oploss in cc.	Spec. vol. der opl. (gevonden) v_x	Spec. vol. der oplossing (berekend)	(Gev.— berekend) $\times 10^5$
A	12.1784	28.1868	0.4321	26.2610	0.93168	0.93167	+ 1
B	10.8303	27.6676	0.3914	26.2629	0.94923	0.94923	0
C	9.2376	26.9948	0.3422	26.2034	0.97068	0.97069	— 1
D	8.5073	26.6979	0.3186	26.1910	0.981015	0.98102	— 0.5
E	6.6922	25.9931	0.2575	26.2028	1.00807	1.008055	+ 1.5
F	0	—	0	—	1.12493	—	—

15. Tabel II (p. 873) bevat de waarnemingen, die op de spec. volumina der onderzochte oplossingen betrekking hebben. De oplossingen A en B waren oververzadigd, de andere onverzadigd bij 30°.00 C.

Met behulp der gevonden waarden van v_x vindt men volgens de methode der kleinste quadraten:

$$v_x = 1.12493 - 0.46371\,x + 0.03808\,x^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

De volgens deze vergelijking berekende waarden van v_x vindt men in de zevende kolom der tabel. De afwijkingen van de gevonden waarden ($\times 10^5$) zijn in de laatste kolom opgenomen.

Voor de verzadigingskoncentratie bij 30°.00 C. ($x = 0.3443$ volgens onze oplosbaarheidsbepalingen [1]), zie eerste mededeeling) vindt men:

$$v_x = \mathbf{0.96978} \quad \text{(bij 1 atm. druk)}$$

16. Voeren wij nu in onze vergelijking (5) de numerische waarden in:

$$v_{x_1} = 0.96978\,; \quad (1-x) = (1-0.3443) = 0.6557\,;$$

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{x=x_1} = -\,0,46371 + 2 \times 0.3443 \times 0.03808 = -\,0,43749$$

en

$$v_s = 0,63872,$$

dan vinden wij:

$$\Delta v = 0.96978 - 0.28686 - 0.63872 = \mathbf{0.04420}\ {}^{cc.}/_{gr.}$$

17. Bij toepassing der in §§ 3 en 4 genoemde eerste methode, vinden wij bij het uitkristalliseeren bij 30°.00 C. der oververzadigde oplossingen A en B (zie Tabel II):

Uitkristalliseeren van 3.7723 gr.; volumevermindering 173.55 mm³, dus $\Delta v' = \mathbf{0,0460}\ {}^{cc}/_{gr.}$ (Oplossing A).

Uitkristalliseeren van 1.9892 gr.; volumevermindering 88.7 mm³, dus $\Delta v' = \mathbf{0,0446}\ {}^{cc}/_{gr.}$ (Oplossing B).

Hieruit blijkt duidelijk (verg. § 4), hoe sterk $\Delta v'$ van de mate van oververzadiging afhangt. Waar het de bepaling der fiktieve volumeverandering betreft, moeten wij dus beslist rekenen met de waarde, die volgens de tweede methode wordt gevonden.

Utrecht, November 1917. VAN 'T HOFF-*Laboratorium.*

[1]) Men lette er op, dat x in Tabel I de koncentratie per 1 gram *oplosmiddel* voorstelt.

Physiologie. — De Heer G. van Rijnberk biedt eene mededeeling aan: *„Het huidschud- of huidrimpelreflex bij den hond”*.

Bij vele zoogdieren (paard, rund, hond, kat, hert, egel enz.) kan de rompbuid ten opzichte van ribben en wervelkolom reflectorisch bewogen worden. De prikkel welke dit reflex opwekt, pleegt een mechanische te zijn en wordt vaak door een insect (vlieg, vloo) geleverd. De beweging der huid geschiedt zonder deelname der skeletspieren, door een huidspier, welke als een dunne plaat onmiddellijk onder de cutis gelegen is en zich over een wisselend groot gebied van den romp uitbreidt.

Het heeft mij van belang geschenen dit reflex nader te onderzoeken. Tal van moeizame onderzoekingen zijn verricht geworden over ingewikkelde en zeer gedifferentieerde reflexen als de loopreflexen en het krabreflex, waar talrijke spieren moeilijke werktuigkundige opgaven te volvoeren hebben, en waar een geheel stelsel zoowel extero- als proprioreptieve regelende prikkels aan deel nemen. Het huidrimpelreflex schijnt daarentegen van onvergelijk eenvoudiger natuur. Vandaar, dat het mij voorkwam, dat een onderzoek ervan voor de algemeene reflexleer van beteekenis kon zijn.

De hedendaagsche opvattingen omtrent de verrichtingen van het zenuwstelsel onderscheiden aan een reflex de volgende negen punten, welke elk voor zich aan een nadere beschouwing kunnen onderworpen worden. 1°. De aard der prikkels geschikt om het reflex op te wekken. 2°. De aard der ontvangstwerktuigjes, geschikt om de reflexprikkels op te nemen. 3°. De ligging en uitgebreidheid van het ontvangstveld voor de prikkels welke het reflex doen optreden (de z.g. reflexogene zone, of het receptief gebied). 4°. De aanvoerende zenuwbaan of banen, waarlangs de reflexprikkels het centrale zenuwstelsel bereiken. 5°. De afdeeling van het centrale zenuwstelsel, welke omkeerplaats voor het reflex is. 6°. De afvoerende zenuwbaan of banen waarlangs de reflexprikkels uit het centrale zenuwstelsel naar het gevolgsorgaan (effectorisch orgaan) afvloeien. 7°. Het gevolgsorgaan. 8°. Het gevolgsgebied binnen welke het gevolg plaats vindt dat het reflex uitvoert. 9°. De reflexwerking zelve, in haar geheel, beschouwd in haar biologische en physiologische beteekenis.

Enkele dezer negen punten heb ik nu bij honden nader onderzocht.

De aanwezigheid en de sterkte van het reflex vertoonen bij deze soort niet onbeteekenende verschillen, zelfs bij de straathonden van gemengd ras welke voor het onderzoek ten dienste staan. Hier bepaal ik mij er toe de uitkomsten weer te geven der proeven uitgevoerd op dieren waarbij het reflex gemakkelijk en duidelijk was op te wekken.

1. *Aard van de geschikte reflexprikkels.*

Men kan het reflex opwekken door mechanische, thermische, electrische prikkeling van de huid. De electrische prikkeling gelukt bijv. door een unipolairen inductieslag, bij dicht elkander genaderde rollen van het inductietoestel.

De thermische prikkeling gelukt door aanraken der huid waarvan de haren geheel geschoren of kort geknipt zijn, met de punt van een gloeiende stopnaald (calorische prikkel). Ook aanraking met een sterk afgekoeld voorwerp bijv. een, een mengsel van sneeuw en zout inhoudend, reageerbuisje (frigorische prikkel).

Onder de mechanische mogen genoemd worden, het voorzichtig borend in de huid dringen met een fijne naaldpunt, het knijpen van een fijne huidplooi tusschen een pincet. Naast deze min of meer sterke prikkels, welke bij een mensch toegepast pijnlijk zouden ondervonden worden, kan men het reflex ook opwekken door als niet zoodanig te beschouwen prikkels. Uiterst krachtig trad het reflex bijv. veelal ook op, door het aanblazen van de huid bij of niet of slechts weinig geknipte haren, in de richting tegengesteld aan de haargroeirichting, van uit een ballonnetje met fijne metalen punt. Het was dan onverschillig of koude of even verwarmde of wel heete lucht toegeblazen werd. Bij menschen op een harige plek aangewend bijv. in de snor of wenkbrauwstreek, verwekken deze prikkels (mits geen al te heete lucht gebruikt wordt) een ondragelijk jeukgevoel. Voorts trad het reflex ook op bij even kloppend aanraken van de huid met een vingertop.

Overigens bestaan groote individueele verschillen in de geschiktheid van een prikkel, om het huidrimpelreflex op te wekken.

2. *De aard der ontvangstwerktuigen (receptoren) geschikt om de reflexprikkels op te nemen.*

Hierover heb ik geen bijzondere onderzoekingen ingesteld. Uit den aard der werkzame prikkels mag men afleiden, dat ongeveer alle z.g. huidzintuigjes binnen het ontvangstveld, voor het reflex kunnen dienst doen: n.l. de tast-, druk-, warmte-, kou-, en pijnlichaampjes.



Fig. 1. Verloop der grenzen van een gebied op de linkerzij van den romp, van waaruit schudden van de huid zoowel van de linker- als van de rechterzijde van den romp kon opgewekt worden. (Ontvangstveld van het dubbelzijdig reflex).

Tevens zijn aangegeven het begin der vóór- en achtergrenzen van het ontvangstveld voor het gelijkzijdige reflex. (Hond 2).

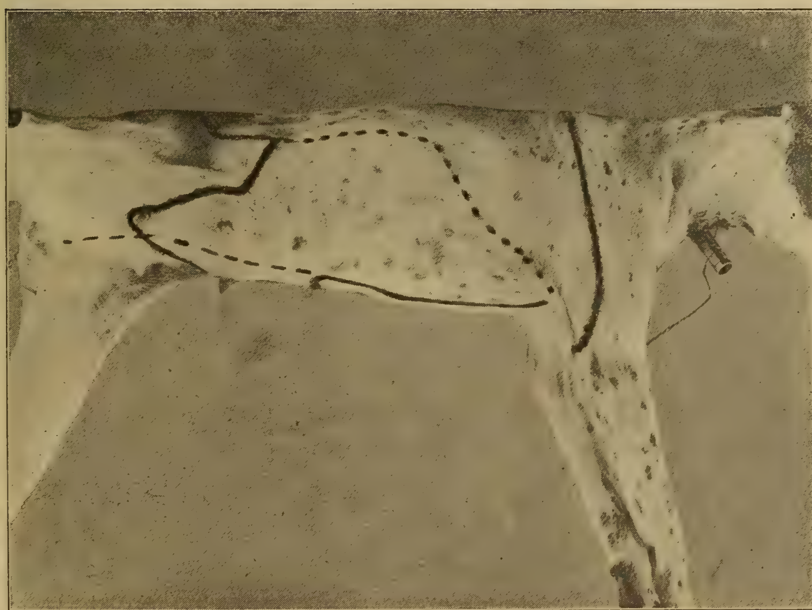


Fig. 2. Verloop der grenzen van het ontvangstveld voor het gelijkzijdige huidschudreflex op de rechterzijde van den romp. (Hond 2). Tevens is aangegeven (stippellijn) de voorgrens van een ventraal gebied van waar men hoofdzakelijk trekken der huid bij de liesplooi kan opwekken.

3. *Vorm en uitgebreidheid van het ontvangstveld.*

Door herhaaldelijk en bij verschillende honden met verschillende prikkels opwekken van het reflex en het aanteekenen van alle punten van waar het gelukte ook maar eenige beweging der huid ergens op den romp op te wekken, heb ik vorm en uitbreiding van het ontvangstveld van het reflex de z.g. reflexogene zone, bepaald. Dit vertoont zich, behoudens kleine wisselende individueele verschillen, en een vrij standvastig onderscheid tusschen mannetjes- en wijfjeshonden als een regelmatig ononderbroken huidveld van tamelijk standvastigen vorm en uitbreiding.



Fig. 3. Verloop der grenzen van het ontvangstgebied voor het huidschudreflex der rechterzijde van den romp. Het gedeelte dat de buikmiddenlijn overschrijdt, is ontvangstgebied voor het dubbelzijdig liesplooirimpelreflex. (Dezelfde hond 2).

Alvorens dit te beschrijven dient vermeld te worden dat het rimpelreflex op een, aan éene zijde van het lichaam, aangebrachten, prikkel uitsluitend de huid aan de geprikkelde lichaamshelft of ook de huid van beide zijden van den romp betreffen kan: En wel vindt men bij alle honden aan den rug een gebied van waar uit rimpeling van de rughuid beiderzijds kan opgewekt worden, terwijl men bij wijfjes bovendien vaak aan den buik een strook huid vindt, van waar uit een rimpeling der huid over de liesplooi beiderzijds kan verkregen worden. Het reflex kan dus eenzijdig of beiderzijds

optreden. Nu blijkt dadelijk, dat het ontvangstveld van waar uit men beiderzijdsche reflexen kan verkrijgen, veel minder uitgebreid is, dan dat, van waar uit men een eenzijdig rimpelreflex kan opwekken.

Wij zullen de gebieden van waar uit men de één en de dubbelzijdige reflexen kan opwekken, afzonderlijk beschrijven.

A. *Reflexogene zone (prikkelontvangstveld) voor het dubbelzijdige rughuidschudreflex.*

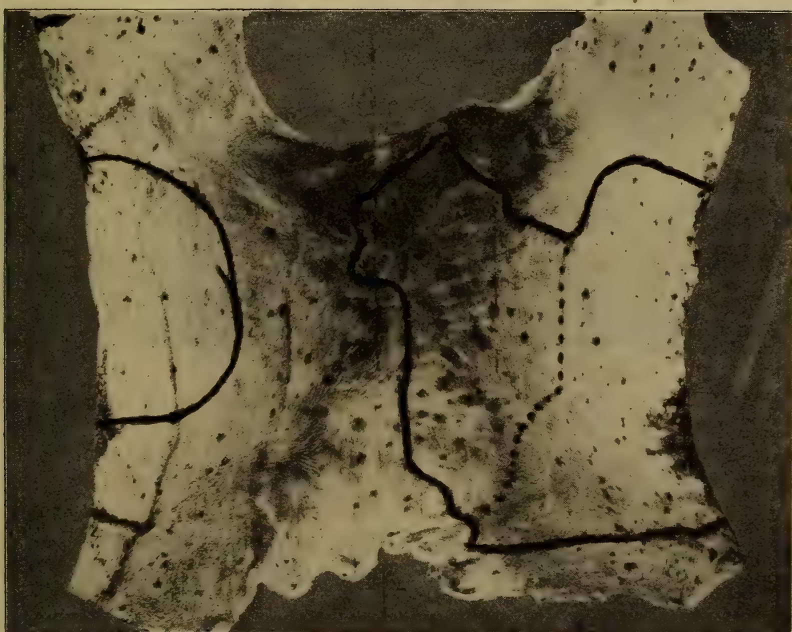


Fig. 4. Huid van hond 2. Op de rechterzijde zijn afgegrensd de ontvangstvelden van de dubbelzijdige (gekruiste) reflexen. Links de ontvangstvelden van de gelijkzijdige (rughuidschud- en liesplooirimpel-) reflexen.

Gewoonlijk doet zich dit voor als een huidgebied, dat zich zadelvormig over een deel van den rug uitstrekt.

De voorgrens van dit veld begint in de dorsale middenlijn, meest ter hoogte van den processus spinosus van den 1en borstwervel, loopt dan ter weerszijde, ongeveer loodrecht van de dorsale middenlijn, tot halverwege den romp. Hier slaat zij beiderzijds caudaalwaarts om en verloopt tusschen dorsale en ventrale rompmiddenlijn, evenwijdig om deze beide, tot op ongeveer de liesplooi waar zij sterk dorsaalwaarts gebogen weer naar de dorsale middenlijn terugstreeft, en deze ter hoogte van den processus spinosus van een der laatste lendenwervels (of tegen den voorrand van het heiligbeen) bereikt.

Een voldoend sterke prikkel binnen dit veld aangebracht, verwekt rimpeling der huid aan beide zijden van den romp: Dat dit

58

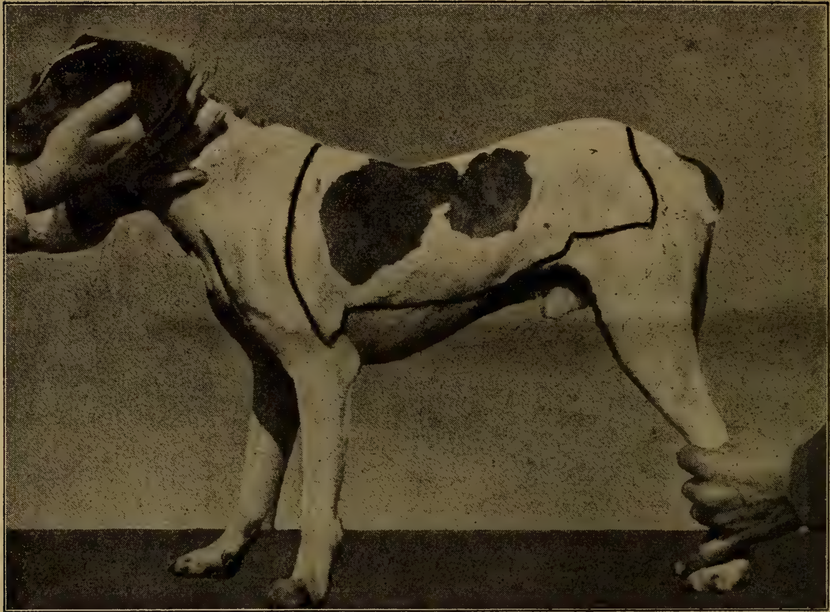


Fig. 5. Verloop der grenzen van het ontvangstveld op de zijde van den romp bij een reu. (Hond 5 bis).



Fig. 6. Verloop der grenzen van het ontvangstveld op den buik van een reu. (Hond 5 bis).

inderdaad door een dubbelzijdig reflex tot stand komt en geen lijdelijk meetrekken der huid van de éene rompzijde, door die van de andere, in het spel is, kan men bewijzen, door de huid over den geheelen romp in de dorsale middenlijn te klieven. Op een aan éene zijde aangebrachten prikkel, rimpelt zich dan de huid beiderzijds gewoonlijk krachtig en duidelijk. Dit kan dus alleen door overdraging van den prikkel over het centrale zenuwstelsel geschied zijn.

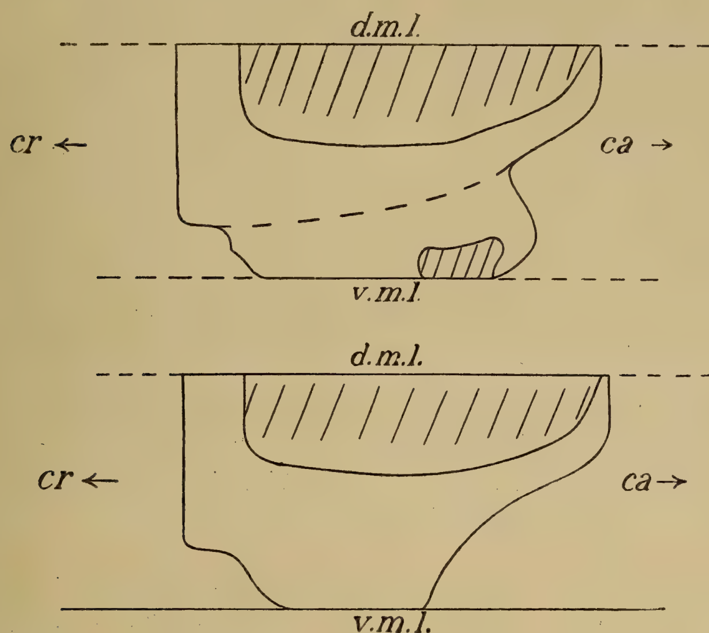


Fig. 7. Schema van de uitbreiding der ontvangstvelden van 't gelijkzijdige en van het gekruist ('t gearceerde veld) huidschud-reflex, a bij teef, b bij reu.

B. Reflexogene zone voor het dubbelzijdige liesplooi rimpel reflex bij wijfjes.

De zone bevindt zich aan de buikzijde van den romp in den vorm van een lap welke zich in het onderbuikgebied aan beide zijden van de buikmiddenlijn, tot even over de tepellijn uitstrekt. In de twee gevallen die ik onderzocht lag de navel midden in deze zone, welke bovendien twee tepels omvatte: Het meest caudale punt van de zone ligt, in de buikmiddenlijn, ter hoogte van de ventrale aslijn van den achterpoot. Prikkels in dit gebied aangebracht voeren tot een zich beiderzijds rimpelen der huid over de liesplooi.

C. Reflexogene zone voor de gelijkzijdige reflexen.

Als zoodanig zal ik hier beschrijven het geheele gebied, van waaruit men door een prikkelbeweging in de romphuid van dezelfde

zijde kan opwekken, onverschillig of bovendien ook aan de andere zijde rimpeling optreedt.

De grens welke deze zone beperkt, kan men in vier deelen onderscheiden, een craniaal, een ventraal, een dorsaal en een caudaal. Behoudens individueele verschillen verloopt deze grens als volgt. Het dorsale stuk valt samen met de dorsale rompmiddenlijn van ongeveer ter hoogte van den processus spinosus van den 1en borstwervel tot ongeveer de processus spinosus der laatste lendenwervels of den voorrand van het heiligbeen. De craniale grens begint in de rugmiddenlijn ongeveer ter hoogte van de processus spinosus van den 1en borstwervel en verloopt ongeveer de dorsale aslijn van den voorpoot volgend, distaalwaarts tot den epicondylus lateralis humeri. Hier buigt zij bijna rechthoekig naar achteren (caudaalwaarts en ventraalwaarts) en gaat vlak proximaalwaarts van de elleboog over op de mediale vlakte van den arm. Van hier streeft zij naar de buikmiddenlijn van den romp, welke zij op wisselende hoogte boven het handvat van het borstbeen bereikt. Hier begint de ventrale grens, welke caudaalwaarts in de ventrale middenlijn verloopt over een bij verschillende dieren verschillend lang stuk. In overeenstemming hiermede is het feit, dat de caudale grens op een zeer onstandvaste hoogte uit de ventrale middenlijn uittreedt, om dan gewoonlijk in schuine caudodorsale richting te verloopen en meest vóór (craniaal van) de liesplooi op de zijvlakte van den romp over te gaan. Eenmaal op den romp buigt zij naar achteren (caudaalwaarts) gaat op de dij over waar zij een eindweegs evenwijdig met de dorsale middenlijn verloopt, om ongeveer midden op de dij plotseling bijna rechthoekig dorsaalwaarts om te buigen, en naar de dorsale middenlijn toe te streven welke zij gewoonlijk ter hoogte van den voorrand van het heiligbeen bereikt.

Het ontvangstveld voor prikkels, welke rimpeling der huid aan dezelfde zijde kunnen opwekken, bestaat dus uit een breed dekkleedvormig gebied, dat over den romp ligt en een deel van den arm bedekt. Daarbinnen bevindt zich tegen de rugmiddenlijn een zadelvormige zone van waaruit ook rimpeling van de rughuid der andere romphelft en bij wijfjes aan de ventrale middenlijn een kleinere huidlap, van waar uit tevens rimpeling van de huid der gekruiste liesplooi opgewekt kan worden.

Bij teven kan men in dit groote veld nog vrij gemakkelijk twee afdeelingen onderscheiden: eene welke de rughuid en 't voorste deel van het buikgebied omvat, van waar uit schudden van de rughuid te verkrijgen is, en eene tweede welke uit het caudale deel van de buikhuid van het veld bestaat, en van waar voornamelijk de liesplooirimpeling te verwekken is. Op fig. 2, 3, 4 en 7 is de scheiding dezer beide gebieden door een stippellijn aangegeven.

Bij reuen gelukt de scheiding niet zoo duidelijk: hier heb ik mij er toe bepaald, het veld af te grenzen van waar uit beweging der huid ergens op den romp was op te wekken, zonder afzonderlijk vast te stellen of rughuid of flankhuid bewogen werd, en zonder de

bewegingen van het scrotum, welke vaak optreden, afzonderlijk te beschouwen.

4. *Aanvoerwegen voor den reflexprikkel.*

De aanvoerwegen van de prikkels welke het reflex kunnen opwekken, vormen de afferente zenuwen van romp- en poothuid. Uit den beschreven vorm en uitbreiding van het ontvangstveld blijkt onmiddellijk, dat dit niet overeenstemt met het uitbreidingsgebied in de huid van eenige bepaalde zenuw of van meerdere zenuwen of wortels. De grenzen van het gebied verloopen schijnbaar geheel willekeurig noch volgens segmentale (wortel-) gebiedgrenzen noch volgens die van periphere zenuwen. Het receptorische veld vormt dus geen ontleedkundige eenheid, maar wordt blijkbaar bedongen door functioneele voorwaarden.

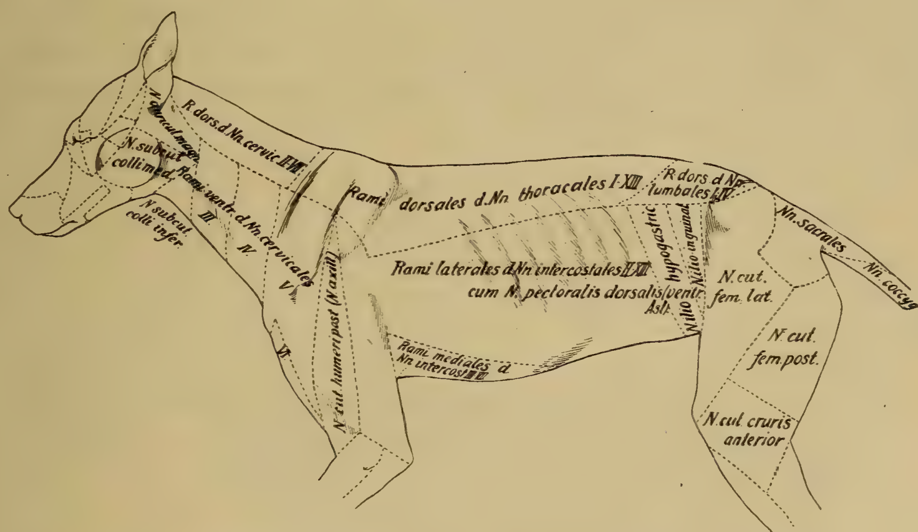


Fig. 8. Uitbreidingsgebieden der huidzenuwen bij den hond, naar NÄHRICH.

Hoogstens zou men kunnen aannemen, dat de vrij standvastige craniale grens van de reflexogene zone voor gelijkzijdige reflexen, voor een deel samenvalt met de dorsale aslijn van den voorpoot. Hieruit volgt dat het meest craniale wortelpaar waarlangs impulsen voor het reflex, het ruggemerg bereiken kunnen, het eerste borstmergpaar moet zijn. (Th. 1). Voorts treft hoe op den bovenarm tegen den elleboog de grens van het ontvangstveld samenvalt met de grens van het huidgebied verzorgd door de zijtakken van de 2e—13e tusschenribszenuw (Th. 2—13). Men vergelijke fig. 8, naar NÄHRICH. De caudale grens is zeer wisselvallig.

5. *De omkeerplaats van het reflex.*

Over de juiste, d. i. minimum uitbreiding van het reflexcentrum heb ik geen proeven genomen. Uit het feit, dat de reflexprikkels vanaf Th. 1 tot L. II het ruggemerg kunnen binnentreden volgt, dat alvast dit geheele ruggemergsstuk er in breeden zin toe gerekend kan worden. Uit het zoo dadelijk te vermelden feit dat de afvoerwegen van het reflex uit C 8, Th. I (Th. II) stammen, moeten wij verder afleiden, dat ook het achtste ruggemergsegment zeker aan het reflex deelneemt. Of een grooter afdeeling van het ruggemerg dan de segmenten C 8 tot en met L III voor de totstandkoming van het reflex noodig is, weet ik niet. Wel kan ik zeggen, dat ook na de z.g. „onthersening" van SHERRINGTON, waarbij de hersenstam vóór de corpora quadrigemina doorgesneden wordt, het reflex prachtig optrad. Alle vóór die snee gelegen afdeelingen van het centrale zenuwstelsel en met name de groothersenschors zijn dus voor dit huidreflex *Κατ' ἐξοχήν* ontbeerlijk. Op grond van dit proefondervindelijk gegeven zou men twijfelen aan de juistheid van de bij veeartsen heerschende opvatting, dat het huidschudreflex bij paarden een corticaal reflex is.[1])

6. *De afvoerwegen voor het reflex.*

Om vast te stellen langs welke ventrale (motorische) wortels van het ruggemerg de impulsen naar het gevolgsorgaan toestreven, werden bij een tweetal honden alle ruggemergswortels van C 5 tot S I blootgelegd en één voor één geprikkeld. Het bleek hierbij, dat rimpeling van de huid, eenigszins gelijkende op die welke reflectorisch optreedt, slechts door prikkeling der ventrale wortels van C 8, Th. I (vaak ook van Th. II) kon verkregen worden. Op prikkeling van C 8 trad krimpen der huid in een craniaal deel van den romp op. Bij prikkeling van Th. 2 in een caudaal deel. Prikkeling van Th. 1 geeft rimpeling midden op den romp. Het van deze uitkomst uitgaande ontleedkundig onderzoek leerde, dat takjes, geleverd door de genoemde twee (of drie) ruggemergszenuwen, samen den oorsprong vormen van een zenuw welke den musculus cutaneus maximus

---

[1]) Bij JOZEF MAREK, Lehrbuch der klinischen Diagnostik der inneren Krankheiten der Haustiere, (Fischer, Jena, 1912) hoofdstuk Nervensystem leest men (bladz. 836. Hautreflex: Darunter ist vor allem der Widerristreflex zu nennen, eine starke, rasche und nicht selten wiederholte Zuckung des Hautmuskels beiderseits neben dem Widerrist beim Pferde, selten beim Rinde, wenn man den Widerrist mit der Nadelspitze leicht streift, mit dem Fingerkupfe berührt oder mit dem Perkussionshammer leicht beklopft. Er ist zum Teil ein corticaler Reflex mit langem Bogen, mit dessen Zustandekommen somit warscheinlich eine Empfinding des veranlassenden Reizes, Hand in Hand geht.

voorziet. Prikkeling van deze zenuw aan haren oorsprong geeft uiterst krachtige huidrimpeling aan dezelfde zijde langs den geheelen romp. Prikkeling van perifere vertakkingen ervan gaf rimpeling in bepaalde gedeelten van de romphuid.

De geheele romphuidspier wordt dus uitsluitend vanuit het achtste hals- en eerste (tweede) borstsegment van motorische vezels voorzien.

De opvatting van Nährich, dat de M. cut. max. ook motorische takjes ontvangt uit andere borst- en voorts uit de lendensegmenten van het ruggemerg heb ik niet kunnen bevestigen. En waar mij vroeger reeds gebleken was, dat deze zenuw wel afferente vezels voert, doch niet zooals Nährich meende, uit de huid, maar uitsluitend uit den M. max. cut. zelf, blijkt nu, dat de groote huidspier, van den hals tot aan het eind van den romp, in haar geheel door slechts twee zóó ver craniaal gelegen ruggemergssegmenten als C 8 en Th I (Th II) zoowel van gevoels- als bewegingszenuwvezels voorzien wordt en de uit takjes van deze wortels gevormde zenuw, den eenigen verbindingsweg dezer spier, van en naar het centrale zenuwstelsel vormt. Kortheidshalve zal ik deze zenuw den Nervus corrugator cutis trunci noemen. Het verloop van deze zenuw blijkt voldoende uit een afbeelding van Nährich, welke ik overneem.

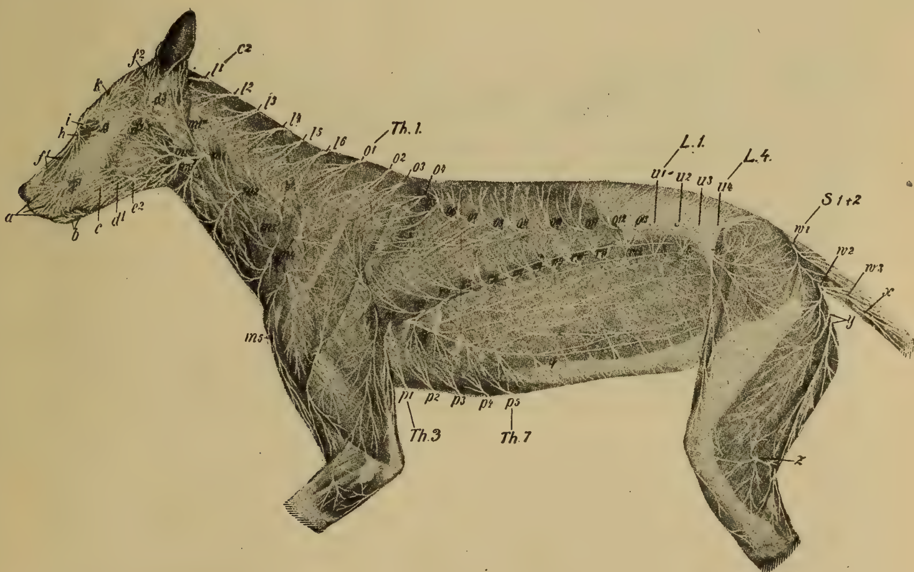


Fig. 9. Verloop van N. corrugator cutis trunci (bij 9), naar Nährich.

7. *Het gevolgswerktuig.*

Het gevolgswerktuig is de reeds genoemde M. cutaneus maximus.

Het ligt niet in mijne bedoeling hier nader op de beschrijvende ontleedkundige verhoudingen van deze spier in te gaan.

Ik volsta ermede een deel der beschrijving welke ELLENBERGER [1]) ervan geeft, hier volledigheidshalve, kort weer te geven. Zij bedekt een groot deel van den romp, van de schouders en de armen tot aan het bekken. In het voorste deel van den romp omvat zij dezen geheel, van buik- tot rugmiddenlijn. Meer naar achteren wijkt zij van de buikmiddellijn af en ligt nog slechts in de dorsale huidstrook. Naast de linea alba blijft dus een vrij breede huidstrook vrij: hier ligt de M. praeputialis. Caudaal gaat de M. cutaneus in de aponeurose der glutaei over. Dorsaal vormt hij een aponeurose welke overgaat in die van de huidspier van de andere zijde, en zich niet aan de processus spinosi aanhecht. Craniaal gaat zij over in de aponeurose van den M. cucullaris en meer ventraal in die van den M. latissimus dorsi. Ter hoogte van den achterpoot vormt zij een plooi: de knie- of liesplooi, en straalt zij uit in de fascia cruris. Dit laatste gedeelte schijnt mij op grond der proefondervindelijke uitkomsten, als een geheel afzonderlijke afdeeling der spier beschouwd te moeten worden. (Men verg. fig. 10).

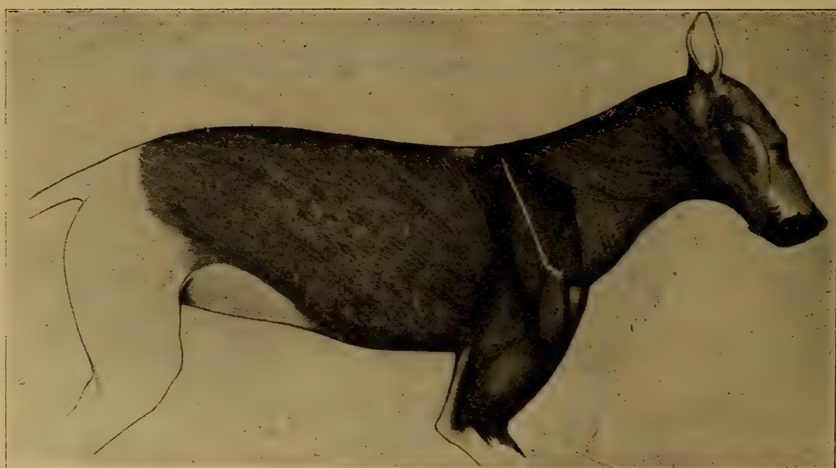


Fig. 10. Ligging van den M cutaneus maximus (a): naar ELLENBERGER (2 M. Trapezius, 4 M. deltoideus, 7 M. M. Anconaei).

Wat het vezelverloop dezer beide afdeelingen betreft, op de afbeelding ziet men, dat de vezels van het groote rompgedeelte, van onder de anconaei, dorsaal-, caudodorsaal-, en caudaalwaarts uitstralen. Dit klopt met de richting der huidrimpels welke de spier vormt: in het caudale gedeelte van de rughuid loopen deze ongeveer ⊥ op de

[1]) ELLENBERGER und BAUM. Anatomie des Hundes. Berlin 1891.

sagittale lichaamsas, maar meer naar voren (craniaalwaarts) neigen zij meer schuin van craniodorsaal naar caudoventraal. Hier verschuift de huid ook duidelijk naar beneden en voren (cranioventraalwaarts).

Het stukje spier dat in de liesplooi verloopt, bezit vezels welke in de richting van deze plooi verloopen.

8. *Het gevolgsveld van het reflex.*

Als gevolgsveld van het huidschud- of huidrimpelreflex moet men dat deel van de lichaamshuid beschouwen, dat reflectorisch bewogen kan worden.

Beginnen wij de uitgebreidheid daarvan vast te stellen. Men kan dit doen, hetzij door de N. corrugator rechtstreeks te prikkelen, hetzij door binnen het ontvangstveld met zeer krachtige prikkels het reflex op te wekken, en dan na te gaan welke uiterste huidpunten in beide gevallen de M. cutaneus maximus in beweging kan brengen.

Men bemerkt dan allereerst dat uitsluitend de romphuid bewogen kan worden. Dit geschiedt binnen een gebied dat voornamelijk de rug- en flankhuid van den romp omvat. De buikhuid beweegt zeer weinig. De voorgrens van het gevolgsgebied verloopt een eindweegs ongeveer evenwijdig met die van het ontvangstgebied. Evenzoo de achtergrens. De grenzen van het gevolgsveld vallen echter zoowel vóór als achter binnen die van het ontvangstveld. Vooral craniaal is dat zeer duidelijk.

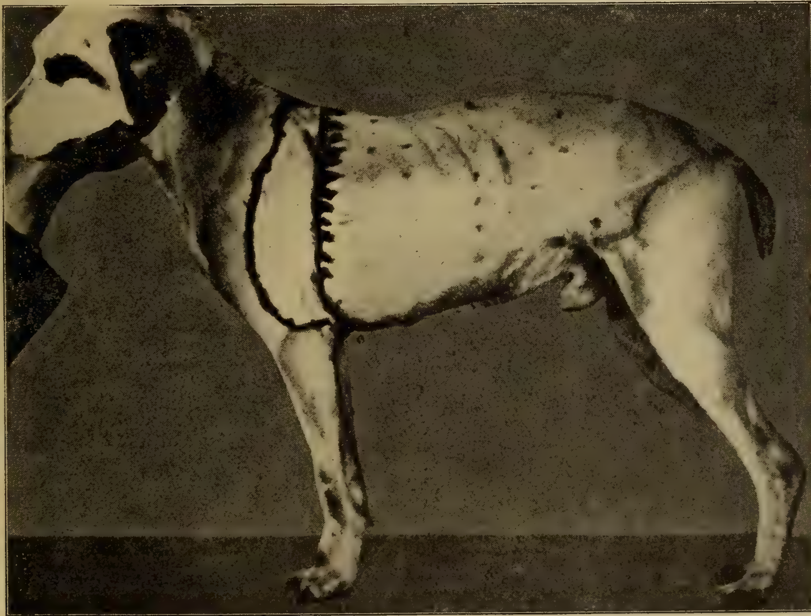


Fig. 11. Voorgrenzen van het ontvangst- (craniale lijn) en vervolgveld (meer caudale lijn) van het huidschudreflex. Het eerste veld reikt veel meer naar voren dan het tweede (Hond. 10).

De huid van den voorpoot kan niet bewogen worden. Ontvangst- en gevolgsveld van het reflex vallen dus niet geheel samen; dat is grooter dan dit.

Voorts moet opgemerkt worden, dat men door prikkeling van de huid binnen het ontvangstveld nooit het geheele huidgebied dat de M. cut. max. vermag te bewegen, in beweging kan brengen.

Wanneer men het reflex opwekt, hangt het gevolg af van aard en sterkte van den prikkel en tevens van de plaats binnen het ontvangstveld waar de prikkel aangrijpt. Het is niet gemakkelijk een nauwkeurig overzicht te krijgen van alle bijzonderheden welke zich hierbij voordoen. Enkele algemeene regelmatigheden kan ik hier geven. Wanneer men het geheele ontvangstveld met krachtige, ongeveer gelijk sterke ondersteld prikkels punt voor punt als 't ware afzoekt en scherp op het reflexgevolg let, blijkt allereerst duidelijk, dat de beweging der huid daardoor verwekt, telkens een ander beperkt en omschreven huidgebied betreft. Zooals ik reeds opmerkte: reflectorisch kan men nooit een zoo uitgebreide rimpeling van bijkans de geheel romphuid bewerkstelligen, als dit het geval is bij rechtstreeksche prikkeling van den N. corrugator. Daar op verschillend gelocaliseerde prikkels, een verschillend gelocaliseerd gevolg optreedt, moet dus telkens een verschillend gelocaliseerde samentrekking van den M. cutaneus plaats vinden. Wat men reflectorisch kan krijgen is: 1. het zich verschuiven op den romp van een grooter of kleiner huidstuk, onder vorming van plooien, min of meer loodrecht op de lengteas van het lichaam. Deze plooien treden aan eene of aan beide zijden van het lichaam op, zooals boven reeds beschreven. Zij zijn altijd het sterkst dicht bij de rugmiddenlijn, zeer zwak tegen de buikmiddenlijn; 2. het optreden van een zwak trekken der huid van de liesplooi, waardoor plooitjes ontstaan, loodrecht op het verloop van deze plooi. Deze beide vormen der huidbeweging worden blijkbaar door de twee afdeelingen van den M. cutaneus maximus veroorzaakt: in zekeren zin hebben honden deze twee rompschudreflexen: een rughuid-verschuivings- en schudreflex, en een liesplooirimpelreflex, ieder met eigen spier en een eigen gelijkzijdig en gekruist ontvangstveld.

Wat betreft de plaatselijke verhouding tusschen prikkelplaats en gevolgsplaats kan men onderscheiden: 1. het middengedeelte van den romp. Op hier aangrijpende prikkels krijgt men het onstaan van de boven beschreven huidplooien, zoodanig dat enkele voor, andere achter de prikkelplaats ontstaan. Hierbij wordt de huid vóór de prikkelplaats naar achteren, de huid achter dezelfde naar voren, in algemeen dus de huid zoowel vóór als achter de prikkelplaats



Fig. 12. Grenzen van het ontvangstveld bij hond 3 (reu) op de buikvlakte.

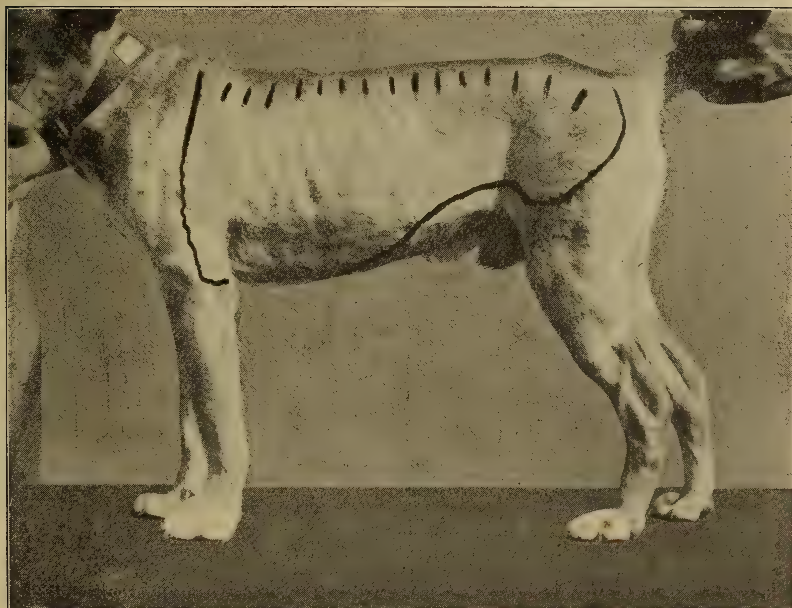


Fig. 13. Grenzen van het ontvangstveld bij hond 3 (reu) op de huid van den romp. Langs den rug zijn op ongeveer gelijke afstanden streepjes geteekend.

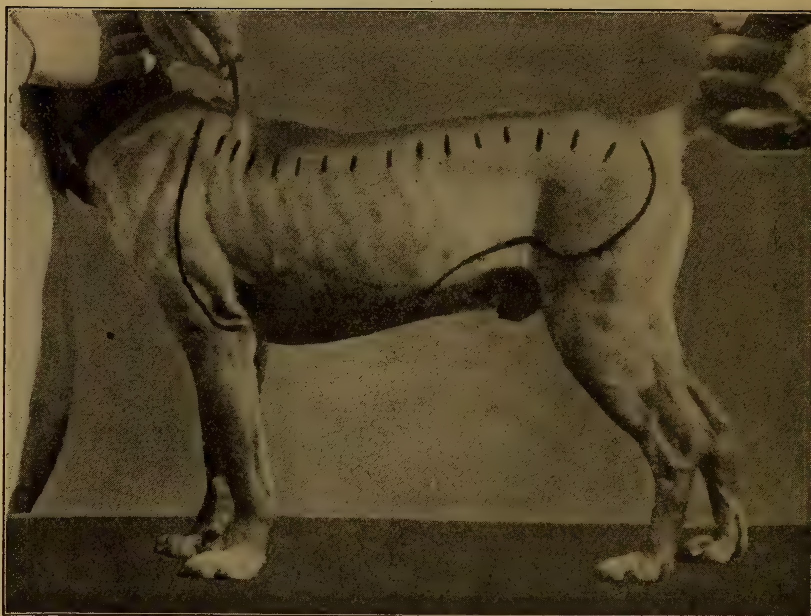


Fig. 14. Momentopname van de huidrimpeling bij prikkeling geheel vóór in het ontvangstveld. De huid is naar voren verschoven: vóór staan de streepjes dichter bij elkaar, achter wijder uiteen als in Fig. 13.

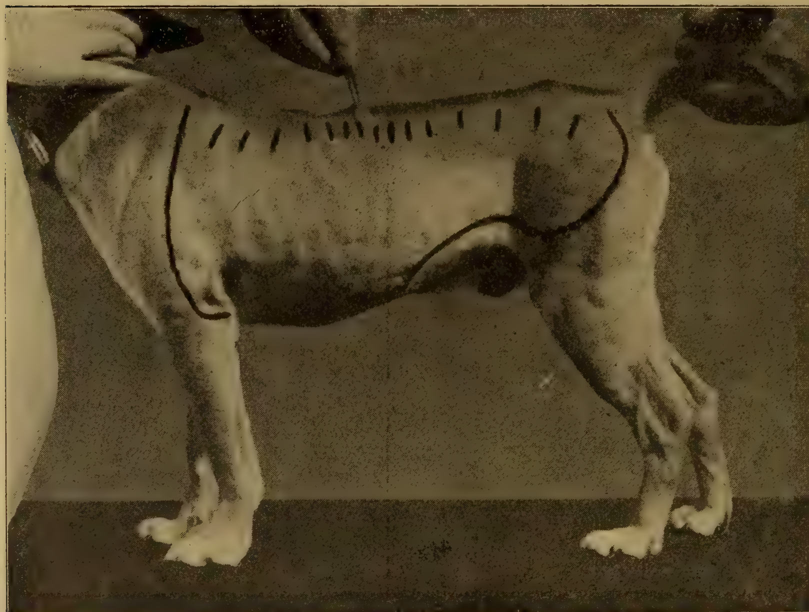


Fig. 15. Momentopname als in Fig. 14, bij prikkeling midden op den rug. De huid schuift van voren en van achteren naar de prikkelplaats toe: de streepjes zijn onmiddellijk vóór en achter de prikkelplaats naar elkaar toe gedrongen. Verder naar voren en achteren, uiteengetrokken.

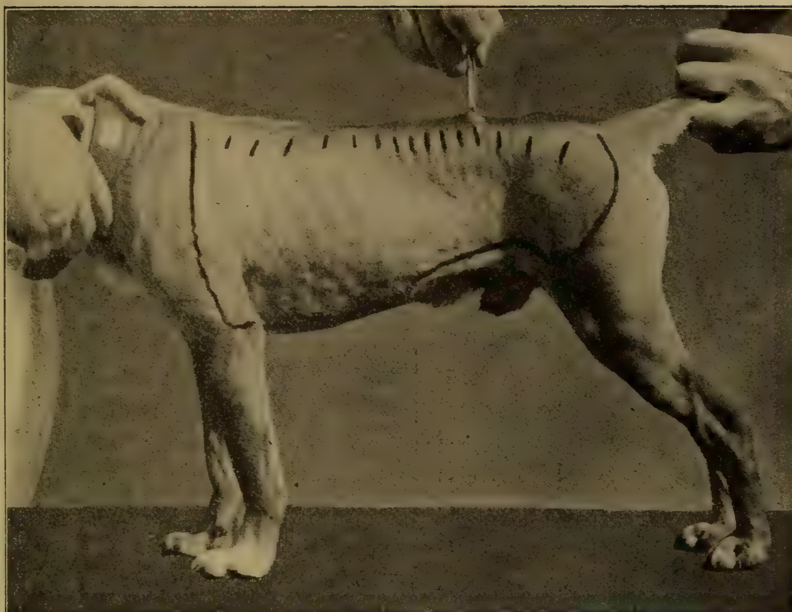


Fig. 16. Momentopname als in Fig. 14 en 15, bij prikkeling meer achter op den rug. De huid is voornamelijk van voren naar achteren, naar de prikkelplaats toe verschoven.

gelegen naar deze toe bewogen; 2. het voorste gedeelte van het ontvangstgebied. Hieruit kan men uitsluitend rimpels in het voorste rompgebied opwekken, welke ontstaan door een krachtige verschuiving der huid van (binnen en boven) achteren naar voren (en beneden).

Ligt de prikkelplaats binnen het gevolgsveld, dan wordt zij mede naar voren bewogen. Ligt zij daar buiten (bijv. op den bovenarm), dan wordt zij in het geheel niet bewogen. 3. Het achterste rug- en flankgedeelte van het ontvangstveld. Van hier kan men uitsluitend rimpels in het achterste deel van het gevolgsveld opwekken, welke ontstaan door een verschuiving naar achteren van de huid, waardoor de prikkelplaats wordt meegetrokken. 4. Het buikgedeelte van het ontvangstveld. Van het achterste gedeelte hiervan kan men voornamelijk de liesplooirimpeling opwekken, welke vaak niet de minste beweging van de prikkelplaats veroorzaakt. Van het voorste gedeelte kan men ook een naar voren en beneden verschuiven der romphuid verwekken als onder 2 beschreven.

9. *De reflexwerking in haar geheel beschouwd.*

Ik zal hier enkele punten nader bespreken.

a. Biologische beteekenis en doelmatigheid van het reflex.

De algemeene biologische beteekenis van het huidschud- of huid-

rimpelreflex schijnt duidelijk genoeg te zijn het van de huid afschudden of verjagen van hinderlijke prikkels. Hier dient echter een opmerking gemaakt te worden. Uit het feit, dat het ontvangstveld grooter is dan het gevolgsveld blijkt onmiddellijk, dat voor bepaalde strooken huid het reflex volstrekt ondoelmatig en onnut te noemen is. Dit geldt in het bijzonder voor dat deel van het ontvangstveld dat op den bovenarm ligt. Van daaruit kan men zeer krachtige rimpeling der romphuid ongeveer boven den schouder opwekken. De huid van den bovenarm echter blijft onbewogen.

Voorts is merkwaardig, het feit, dat op prikkeling van de ontvangstvelden voor het dubbelzijdig reflex krachtige rimpeling der huid optreedt, ook aan de andere zijde van den romp, waar geen prikkel heeft aangegrepen. Het nut hiervan is niet te doorgronden. Misschien kan men er aan denken, dat de prikkels welke in den natuurstaat het reflex plegen op te wekken, veelal door vliegen geleverd worden, welke zelden alleen, meest in zwermen optreden.

Ten slotte is opmerkelijk, dat bij prikkeling in het middenstuk van den romp, waarbij krachtige rimpeling vóór en achter de prikkelplaats optreedt, deze zelve betrekkelijk weinig bewogen wordt.

Terwijl het reflex daar ongetwijfeld nuttig is, kan men niet zeggen, dat het een hoogtepunt van doelmatigheid bereikt; het is bijv. minder doelmatig ingericht dan het krabreflex, waarvan het ontvangstveld nauwkeurig beantwoordt aan het gevolgsveld: het krabreflex kan slechts opgewekt worden uit huidgebieden, welke de nagels der gelijkzijdige achterpoot kunnen bereiken.

b. Bewerktuiging van het reflex.

Bij het ondernemen van de hier aangeduide onderzoekingen had

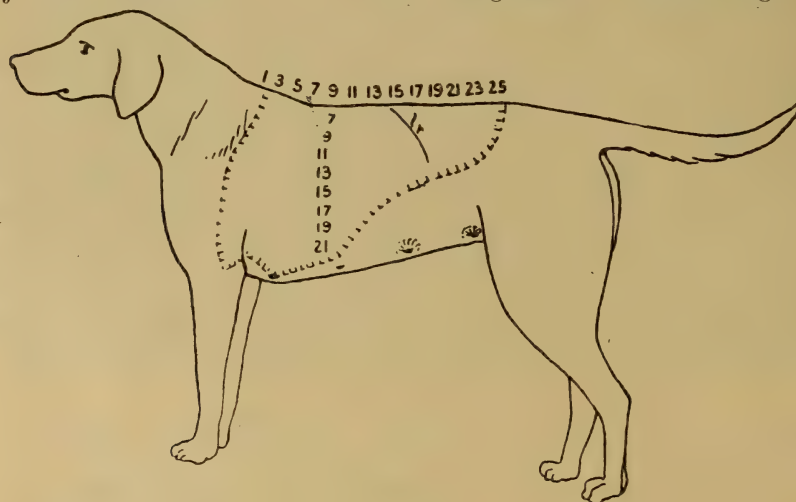


Fig. 17. Ontvangstveld van het krabreflex, naar SHERRINGTON.

ik, zooals in den aanhef vermeld, de meening dat het huidschud-reflex een betrekkelijk eenvoudig reflex was. Ten deele heeft deze meening zich bewaarheid. Er bestaat een zekere eentonigheid in de reflexwerking; de uitvoering ervan berust bij een enkele spier. Maar toch is op verrassende wijze een groote bewerktuiging van het reflex gebleken: ik herinner hier aan het bestaan van gelijk- en dubbel-zijdige reflexuitingen en aan de plaatselijk verschillende gevolgen, gebonden aan verschillende prikkelplaatsen. Uit het verschillend plaatselijk samentrekken dan van beide, dan van één enkelen M.cutaneus, blijkt, dat het reflexcentrum een groote inwendige bewerktuiging moet bezitten. Waarschijnlijk zetelt deze bewerktuiging in een z.g. coordinatorisch neuron, dat men ingeschakeld moet denken tusschen het signalatorisch, afferente, of sensiebele neuron van het spinaalganglion en het executorische, efferente of motorische neuron van den ventralen hoorn van het ruggemerg. Of ook een „internuncial neuron" aanwezig is, welks aanwezigheid voor het krab-reflex, SHERRINGTON zeer aannemelijk gemaakt heeft, heb ik niet onderzocht. Overigens ziet men bij het huidschudreflex op ondubbelzinnige wijze den door SHERRINGTON geleerden regel bevestigd, dat de aanvoerwegen voor het reflex veel talrijker zijn dan de afvoerwegen, zoodat voor elk geprikkeld huidpunt een eigen „private path" naar het C.Z.S. voert, terwijl voor het ten uitvoer brengen van het reflex een „common path" dient. Echter met deze beperking, dat in het „common path" weer afzonderlijk gescheiden paadjes naast elkaar aanwezig zijn, welke het mogelijk maken, dat voor bepaalde groepen van prikkels (of van prikkelplaatsen), bepaalde plaatselijke contracties van den M. cutaneus volgen.

Een andere bewerktuiging van het reflexcentrum betreft de verwerking der prikkels aangrijpend binnen het ontvangstveld voor het dubbelzijdig gevolg. Hier schijnt de drempelwaarde voor het gelijkzijdig reflex lager dan die voor het gekruiste gevolg.

Opmerking verdient ten slotte nog, dat op één prikkel zeer vaak een reeks reflectorische samentrekkingen der huidspier volgt, wat zich uit in een herhaald schudden en rimpelen der huid. Dit kan bij sommige prikkels aan een nawerking van den prikkeltoestand in de ontvangstwerktuigjes te wijten zijn, zooals bijv. bij boren met een naaldpunt, of prikkelen met een heet of zeer koud voorwerp, of bij het aanblazen der huid (langdurige jeuk!) het geval kan zijn.

Maar, waar het verschijnsel ook bij andere prikkels, bijv. het even aankloppen met een vingertop optreedt, moet men wel denken aan een na-ontlading van uit het centrum, na-ontlading welke reeds het begin van een rhythmisch kenmerk vertoont.

Dierkunde. — De Heer J. F. van Bemmelen biedt eene mededeeling aan: „*De vleugelteekening der Arctiïdae*".

In vroegere publicaties heb ik, op grond mijner onderzoekingen aan Rhopalocera en Hepialidae, in 't licht trachten te stellen, dat de analyse der vleugelteekening leidde tot het aannemen van een oorspronkelijk patroon, hetwelk aan alle leden der groep gemeen was, en bij verschillende families, geslachten en soorten op onderscheidene, maar niet van elkaar onafhankelijke manieren was gewijzigd. Tevens brachten mij die onderzoekingen tot het opstellen van een aantal algemeene regels betreffende vleugelteekening, o.a. omtrent oorspronkelijk gelijksoortige teekening van voor- en achtervleugels, boven- en onderkant, enz., waarbij ik mij in vele gevallen in overeenstemming bevond met vroegere waarnemers, in 't bijzonder Eimer.

Het heeft mij daarom wel eenigszins verwonderd, dat de Meyere, in zijn jongste publicatie: Zur Zeichnung des Insekten- im besonderen des Dipteren- und Lepidopterenflügels, waarin hij van mijne onderzoekingen voortdurend gewag maakt, en ze ook telkens de eer eener beoordeeling aandoet, slechts met enkele woorden spreekt van de genoemde hypothese omtrent een primitief gemeenschappelijk patroon, en ook weinig acht slaat op de door mij betoogde noodzakelijkheid, om in alle gevallen de *twee* vleugelparen, wat hunne *beide* oppervlakken aangaat, met elkaar te vergelijken, en zich steeds af te vragen, op welke daarvan de oorspronkelijkste toestanden het duidelijkst bewaard zijn gebleven. Hier en daar schenkt de Meyere wel eens terloops zijn aandacht aan de verschillen tusschen boven- en onderkant, voor- en achtervleugel, maar op vele andere plaatsen geeft hij zelfs niet aan, op welk deel der vleugelteekening hij het oog heeft, en algemeene regels schijnt hij uit den rijken schat zijner waarnemingen niet af te willen leiden, behalve dan dat „ook hier" (bij de vlinders) „ofschoon in beperkter mate" (dan bij de Diptera) „de verschillende richtingen van ontwikkeling der teekening een rol spelen," waarbij de nadruk door hem gelegd wordt op „verschillende".

Toch is, naar mijne meening, de nauwkeurige bestudeering van den onderkant bij *alle* vlindervleugels, en hare vergelijking met den bovenkant, daarom des te noodzakelijker, omdat vooral bij de Nacht-

vlinders de onderzijde tot nu toe vrijwel geheel onopgemerkt is gelaten, getuige het bijna volledig ontbreken van afbeeldingen daarvan, zelfs in de meest recente werken. Reeds sedert jaren bereidde ik dan ook een poging voor om in deze leemte te voorzien, waarbij ik tot het besluit was gekomen, dat de bovengenoemde algemeene onderstelling, evenals de daarmee samenhangende regels betreffende kleurenteekening, voor alle groepen van vlinders geldigheid bezaten, en dat met name de onderkanten der Heterocera-vleugels een veel grootere fundamenteele overeenkomst in teekening verrieden, dan uit den zooveel sterker gewijzigden bovenkant, met zijn gemeenlijk scherpe tegenstelling tusschen vóór- en achtervleugel-patroon, viel op te maken.

Het spreekt vanzelf, dat tot staving eener diergelijke algemeene bewering, de nauwkeurige onderlinge vergelijking van alle bestaande vlindervormen mag geëischt worden, maar tevens, dat hare waarschijnlijkheid grooter wordt met iedere nieuwe groep, waarbij zij geldigheid blijkt te bezitten. Daarom acht ik de afzonderlijke beschouwing van kleine, scherp omschreven families van veel belang, en meen die te moeten laten voorafgaan aan een algemeen overzicht der geheele orde, zooals DE MEYERE dat geeft, waarbij uit den aard der zaak, iedere familie slechts vluchtig kan nagegaan worden.

Wanneer ik voor ditmaal de Arctiïdae uitkies, is dit tot zekere hoogte een zaak van toevallige voorkeur, en zou ik wellicht even goed met de Sphingidae of de Noctuidae, nog beter met de Geometridae, hebben kunnen aanvangen.

Voor een deel verklaart zich mijn keuze uit de levendige kleuren en de schijnbaar grillige teekening van vele leden dezer familie, waardoor ook allicht DE MEYERE er toe gekomen is, reeds in den aanhef van zijn Lepidoptera-paragraaf de Arctiïdae als buitengewoon duidelijk en volledig voorbeeld van gevlektheid in verband met het stelsel van overlangsche aderen, aan te halen, en in den loop van zijn stuk bijzonder vaak zijne voorbeelden uit deze familie te kiezen.

Als geschikt punt van uitgang kan *Arctia caja* dienen, juist omdat hier aan de bovenzijde de tegenstelling tusschen voor- en achtervleugel zoo groot is, zoowel wat het patroon betreft, als de tinten, waarin het is uitgevoerd. De voorvleugel toch vertoont een schijnbaar grillige marmering in roomwit en donkerbruin, de achtervleugel een vijftal zwarte vlekken met donkerblauw glanzend centrum en fijnen gelen omtrek, op karmijnrooden grond.

Dezelfde tegenstelling in patroon en kleuren vindt men bij vele verwante soorten terug, maar met tal van wijzigingen, die m.i. leerzaam zijn. Ofschoon ik in de onderhavige mededeeling de kleuren

op zichzelf buiten beschouwing wil laten, zij opgemerkt, dat men het rood dikwijls vervangen ziet door geel, het bruin door zwart. Het roomwit kan tot hooggeel worden, de blauwe glans der zwarte achtervleugelvlekken en hun gele zoom kunnen ontbreken. Ook kan de tegenstelling tusschen lichte en donkere tinten bijna of geheel verdwijnen, de voor- en achtervleugels of een van beide eenkleurig worden.

Reeds de vergelijking van den bovenkant der voorvleugels bij verschillende exemplaren van *Arctia caja* schenkt de overtuiging, dat het grillig gekronkel der witte tusschenruimte tusschen de donkerbruine partijen zich laat afleiden uit een regelmatige afwisseling van donkere en lichte dwarsbanden. Langs den voorrand toch is bij alle deze regelmaat onmiskenbaar aanwezig, evenals trouwens bij de meerderheid der Arctiïdae en ook bij verwante families en telt men van de vleugelspits tot den wortel (die meestal door een smal wit vleugeldek wordt overhuifd), zeven donkere en zes daarmede afwisselende lichte plekken. Geven wij de eerste met de cijfers 1 tot 7, de laatste met de letters A tot F aan (daarbij van den buitenrand naar den vleugelwortel tellende), dan staan bij de meeste exemplaren de lichte dwarsstrepen A, B, E en F in verband met een overlangsche witte baan, die zich ongeveer over 't midden van 't vleugelvlak kronkelt van den wortel tot zeer nabij den buitenrand, en die naar den achterrand evenzeer vier dwarstakken afgeeft. Al dadelijk rijst de vraag of wij deze als voortzettingen van vier der voorste dwarsbanden mogen beschouwen, en zoo ja, van welke; de beantwoording dezer vraag zij voorloopig achterwege gelaten. C en D daarentegen vormen afzonderlijke vlekken; D reikt tot aan den nervus radialis, C iets verder naar 't midden, dus tot in de discoïdale cel. De lichte vlekken zijn niet alle even breed, maar in 't algemeen zijn zij iets smaller dan de tusschengelegen donkere banden, de verschillen in afmeting zijn bij de onderscheidene exemplaren hoogst variabel. Deze variabiliteit is aan een zeer omvangrijk materiaal nagegaan en statistisch bewerkt door K. SMOLIAN [1]). Daar zijne onderzoekingen niet in de eerste plaats betrekking hebben op de phylogenie van het kleurenpatroon, kunnen zij hier verder buiten beschouwing blijven. Slechts zij opgemerkt, dat ook SMOLIAN zeven donkere en zes lichte dwarsbanden op de voorvleugels aanneemt, welke volgens hem op de achtervleugels terug te vinden zijn. Van de zes lichte banden op de voorvleugels zouden een aantal, dat van

[1]) Kurt SMOLIAN, Ueber die Variabilität des braunen Bärenspinners und die Beziehungen desselben zu den ihm nächstverwandten Arctiiden. Jenaische Zeitschr. f. Nat. Wiss. Vol. L, 1913.

nul tot zes varieert, tot aan den achterrand kunnen doorloopen. Beziet men echter de veertien schematische figuurtjes, die hij van



Fig. 1. Arctia caja.
Schema der vleugelteekening naar SMOLIAN.

deze zeven gevallen met hunne verschillende onderafdeelingen geeft, dan bemerkt men, dat met uitzondering van het allerlaatste (alle zes lichte banden doorloopend), bij geen enkel de vierde lichte vlek, van den vleugelwortel af, zich verder uitstrekt dan tot den achterrand van de discoïdaalcel, en dat bovendien het bedoelde veertiende geval geen zuiver voorbeeld van 't doorloopen der banden oplevert, maar slechts een geval van partieele eenkleurigheid vertegenwoordigt, waarbij in het proximale vleugeldeel de donkere banden met uitzondering van een enkel geïsoleerd vlekje geheel zijn verdwenen, zoodat dit deel in een ononderbroken licht vleugelveld is veranderd.

Men zou geneigd zijn uit deze waarneming af te leiden, dat vlek 4 (*d* van SMOLIAN) een ander karakter draagt dan de overige zes voorrandsvlekken. Toch meen ik dit te mogen betwijfelen, op grond van vergelijking met verwante soorten, bij welke deze vlek, schoon bij de meerderheid eveneens beperkt tot het gebied van de discoidaalcel, desniettemin somtijds duidelijke betrekkingen vertoont tot

een lichten band, die zich tot aan den achterrand uitstrekt, o. a. bij *Arctia hebe* en *fasciata*. In nog veel sterker mate is dit het geval bij *Pericallia picta* (Seitz, Grosschmetterlinge Vol. X, Taf. 24*e*) en bij *Carminopyga lichenigera* en *proserpina* (ibid. Vol. II, Taf. 17, *g* en *h*), waar zes donkere en zes lichte banden in regelmatige afwisseling en zichzelf gelijkblijvende breedte van vóór- tot achterrand doorloopen (Fig. 6). Tegelijkertijd zij in 't voorbijgaan opgemerkt, dat de zes donkere banden van *proserpina* overeenkomen met de zeven van *caja*, en dat de toestand bij *lichenigera*, waar zeven lichte en zeven donkere banden voorkomen (van welke die nabij den vleugelbuitenrand onvolledig zijn), het vermoeden doet rijzen dat bij *proserpina* en *caja* de meest proximale lichte band ontbreekt, d.w.z. die bij den vleugelwortel.

Passen wij nu bij *caja* op het patroon van den bovenkant der voorvleugels de gewone methoden toe n.l.:

1°. Vergelijking van de gesteldheid der kleurenteekening bij verschillende exemplaren, in 't bijzonder bij varieteiten en aberraties.

2°. Vergelijking met het patroon der onderzijde.

3°. „ „ „ „ aan boven- en onderzijde van den achtervleugel.

4°. „ „ de patronen van andere Arctiidae.

5°. „ „ „ „ „ verwante families,

dan komt men m.i. weliswaar tot dezelfde overtuiging als Smolian, n.l. dat aan dit patroon zeven overdwarse[1]) donkere banden ten grondslag liggen, maar dan ontwaart men tevens duidelijke aanwijzingen, dat deze banden ontstaan zijn door versmelting van vlekken, instede van, zooals Smolian meent, zich secundair in vlekkenreeksen te kunnen oplossen.

Niet minder overtuigend zijn de bewijzen, dat oorspronkelijk de patronen op voor- en achtervleugel, aan boven- en onderkant, gelijk waren, en dat dus de groote tegenstelling, die vooral aan den bovenkant tusschen de beide vleugelparen bestaat, aan secundaire wijziging moet toegeschreven worden. Evenzoo blijkt duidelijk, dat aan den onderkant wel is waar de oorspronkelijke gelijkheid, beide in teekening en kleur, beter bewaard is gebleven dan aan den bovenkant, maar tevens dat hiermede reductie van de vlekkenteekening gepaard is gegaan, zoodat deze in vele gevallen is teruggebracht tot de discoidaalvlek, al of niet begeleid door enkele voor- en buitenrandsvlekken. Ook in dit opzicht: het bestaan van plekken op de vleugels, waar het donkere pigment zich bij voorkeur ophoopt, en tot op het

[1]) Smolian noemt ze, in overeenstemming met de nomenclatuur van Eimer, overlangsche banden.

laatst handhaaft, beantwoorden de Arctiïdae aan algemeene regels, die voor de Heterocera, misschien zelfs voor alle vlinders en andere gevleugelde insectenklassen, kunnen opgesteld worden.

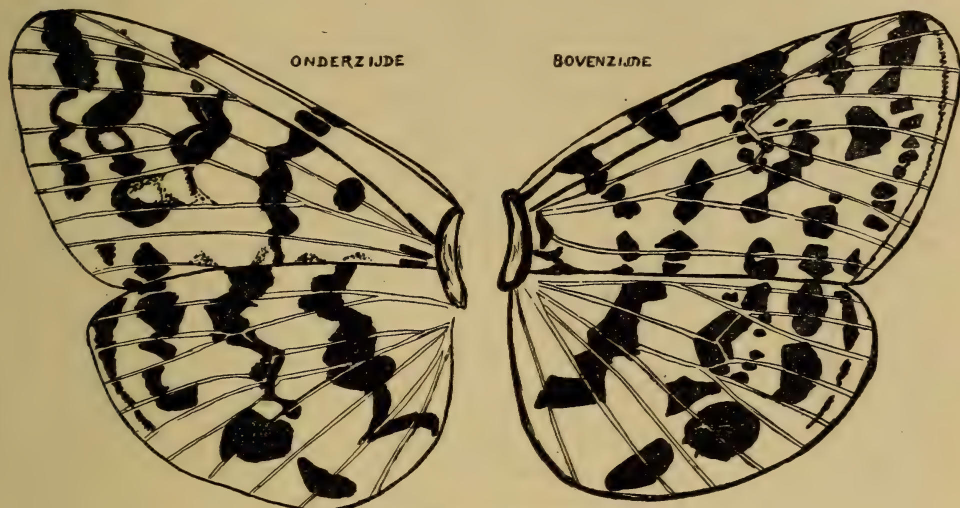


Fig. 2. Rhyparia purpurata.



Fig. 3. Rhyparia purpurata (bovenzijde zwart, onderzijde geharceerd).

Zonder tal van gekleurde afbeeldingen en uitvoerige beschrijvingen lijkt het mij niet doenlijk de argumentatie, die tot bovengenoemde opvattingen leidde, duidelijk uiteen te zetten, maar ik acht dit ook overbodig, en meen te kunnen volstaan met te wijzen op vormen

als *Rhyparia purpurata,* bij welke op den bovenkant der voorvleugels de oorspronkelijke vlekkenrijen (op de tweede van binnen af na) vrij volledig en regelmatig zijn bewaard gebleven. (Fig. 2 en 3). *Arctia maculosa* en *Ocnogyna conicum* var. *sardoa* zijn ook goede voorbeelden van regelmatige vlekkenrijen. In nog hoogere mate is dit het geval bij *Deiopeia* (*Utetheisa*) *pulchella,* en hier zijn aanduidingen, dat misschien het oorspronkelijk aantal der dwarsrijen grooter is geweest, welke aanduidingen trouwens bij *Rhyparia* evenmin ontbreken.

Overigens is bij *Deiopeia* de tegenstelling tusschen voor- en achtervleugel, en vooral tusschen boven- en onderkant, nog sterker dan bij *Rhyparia,* en vertoont het patroon der onderzijde verregaande wijzigingen en onvolledigheden. Zijn mijne boven ontwikkelde opvattingen juist, dan vertoont b.v. de bovenkant der voorvleugels van *Coscinia cribrum* de meer of minder volledige sporen der zeven vlekkenreeksen (vooral in de varieteit *rippertii*) en is daarentegen *Coscinia striata,* wat dit gedeelte van hare kleurenteekening aangaat, meer gewijzigd, daar hier de vlekkenrijen meer of minder met elkaar overlangs zijn versmolten tot tusschenadercelvullingen. Sporen van twee vlekkenreeksen in het distale vleugeldeel zijn trouwens nog duidelijk te onderscheiden, in den vorm van een submarginale rij van meer of min zelfstandige donkere internervurale plekken, en van de discoïdale vlek. Laatstgenoemde blijft bestaan, ook als alle overige teekening verdwijnt, en dit is eveneens het geval op de achtervleugels en aan den onderkant.

Betrekkelijk zonder moeite komen wij aldus tot de onderstelling,

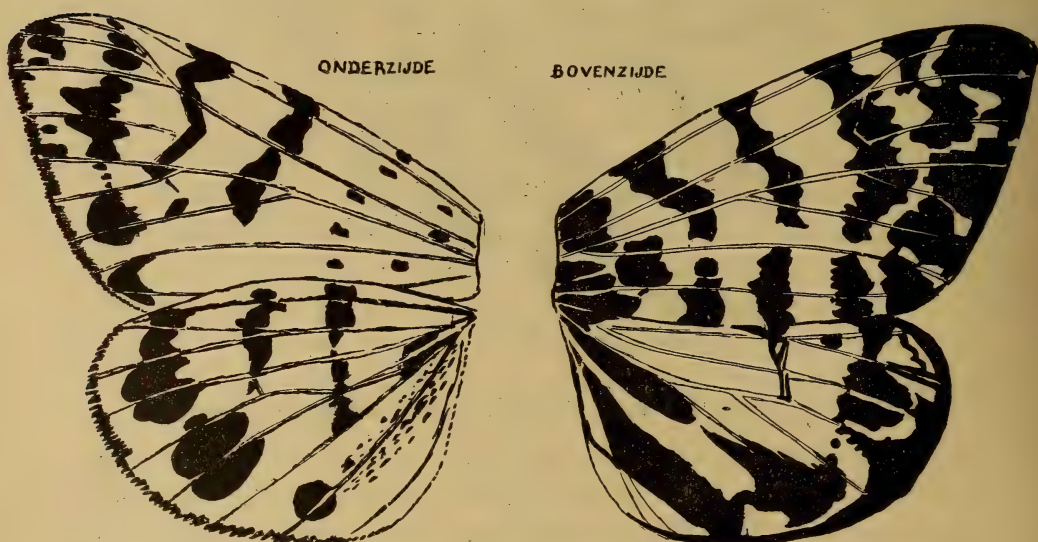


Fig 4. Ocnogyna corsicum, var. sardoa.

dat het kleurenpatroon der Arctiidae uit een grondvorm moet afgeleid worden, waarin zeven dwarsrijen van donkere vlekken den

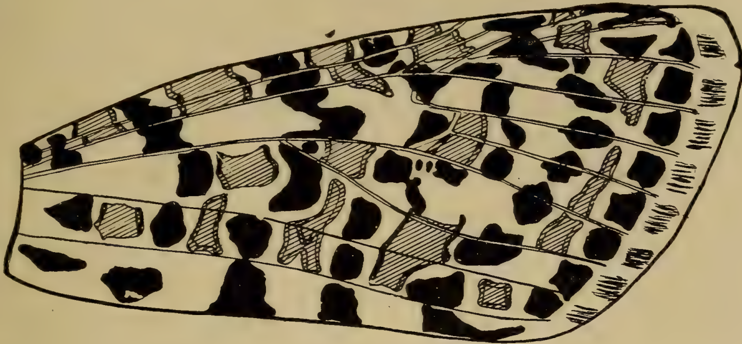


Fig. 5. Utetheisa (Deiopeia) pulchella.

lichten ondergrond in eveneens zeven banen verdeelen. Deze vlekkenrijen loopen, zoowel aan boven- als aan onderkant, van den voorrand der voorvleugels tot den achterrand der achtervleugels door. De vraag rijst echter of deze grondvorm wel werkelijk den oor-



Fig. 6. Carcinopyga lichenigera.

spronkelijken toestand der vleugelteekening vertegenwoordigt, of hij niet veeleer ook zelf weer een wijziging van een nog primitiever kleurenpatroon is, waarin het aantal der dwarse vlekkenrijen grooter was. De bovengenoemde sporen van een oorspronkelijk talrijker aantal vlekken bij *Utetheisa pulchella* zijn reeds een aanduiding in die richting, maar vooral de vergelijking met de *Hepialiden*, waar het aantal vlekkenrijen, welke de door mij als primitief opgevatte zandlooperteekening samenstellen, ongeveer tweemaal zoo groot is, geeft steun aan dat vermoeden.

Mocht het juist zijn, dan zou de teekening der Arctiidae (evenals die van tal van andere Heterocera en waarschijnlijk ook Rhopalocera) niet moeten opgevat worden als beantwoordende aan het oor-

spronkelijk vlinderpatroon, maar integendeel als gelijkwaardig mogen beschouwd worden met de secundaire Hepialiden-teekening. Deze nu is op haar beurt weer ontstaan uit de primaire, door de hoogere ontwikkeling van alterneerende vlekkenrijen, dus b.v. van de dwarsrijen 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, wanneer wij voor 't gemak een oogenblik onderstellen, dat het aantal der primaire rijen oorspronkelijk werkelijk veertien was.

Als wij nu de vraag stellen, of van deze oorspronkelijke teekening nog meer aanduidingen zijn te vinden in de familie der Arctiidae, dan moet, naar ik geloof, het antwoord luiden, dat sporen ervan hier en daar nog wel te ontdekken zijn, maar zeer onvolledig en onduidelijk. *Spilardia* (*Diacrisia*) *multiguttata* (Seitz, vol. X Taf. 22) *Pericallia ricini* (ib. X 25[a]) *Alphaea fulvohirta* (ibid. X 25) vertoonen langs den voorrand van de mediaanader eene verdeeling van 't licht en donker in een tiental arealen (bij de eerste zijn het de donkere, bij de laatste de lichte partijen, die het karakter van vlekken dragen), welke door onderverdeeling van een drietal der zeven voorrandvlekken tot stand is gekomen.

Maar bovendien zou men de vraag kunnen stellen, of de mozaiekteekening in zwart, wit en rood, zooals die op de voorvleugels van *Utetheisa* (*Deiopeia*) *pulchella* en andere soorten van dit geslacht wordt aangetroffen, niet zou kunnen berusten op een oorspronkelijke verdeeling van 't vleugelveld in een aantal banen, dubbel zoo groot als het getal dergene, welke door de rijen der zwarte vlekken worden aangegeven.

Volgens de Meijere's vernuftige onderstelling, vertegenwoordigt in deze teekening het rood de grondkleur, en moet het wit beschouwd worden als een lichte hof rondom de zwarte stippen, welke hoven met elkaar zouden versmelten tot een wit netwerk rondom het rood. Het valt niet te ontkennen, dat deze opvatting een sterken steun schijnt te vinden in de teekening der voorvleugels van een andere Arctiide, n.l. *Argina cribraria*, waar de zwarte vlekken op gelen grond omgeven kunnen zijn door lichte hoven, die niet of nauwelijks met elkaar in contact komen, en die aan de onderzijde van den vleugel ontbreken, gelijk zij trouwens bij sommige exemplaren evenzeer aan den bovenkant afwezig zijn, terwijl zij op beide zijden van den overigens geheel eender geteekenden achtervleugel nimmer voorkomen.

Het moet evenwel tot nadenken stemmen, dat op de dwarsgrenzen, waar de roode plekken aan het wit palen, bruine randen voorkomen, die er toe bijdragen om aan de roode partijen het karakter van zelfstandige vlekken, met een eigen vorm, te verleenen. Bovendien zijn

een enkele maal roode vlekken in tweeën verdeeld, eveneens door een bruinachtige middenstreep.

Daarom schijnt het mij twijfelachtig, of DE MEIJERE's opvatting wel het juiste en volledige inzicht geeft in de beteekenis van deze en diergelijke kleurenpatronen. Ik acht het ook niet onbedenkelijk, om uit te gaan van de onderstelling, als zou het kleurenpatroon der vlindervleugels samengesteld zijn uit een grondkleur, waartegen figuren van een andere tint afsteken. Mijns inziens toch bestaat er geen principieele scherpe tegenstelling tusschen grondkleur en vlekken, omdat beide van gelijken oorsprong zijn, en op overeenkomstige wijze, door gelijksoortige oorzaken, secundair worden vervormd.

Voor deze opvatting laten zich tal van bewijsgronden aanvoeren. In de eerste plaats ziet men in allerlei vlindergroepen de lichte en donkere tinten met elkaar vicarieeren, zoodat bij sommige soorten donkere vlekken op een lichten grond, bij naverwante lichte op donkeren grond gerangschikt staan. Daarbij is nu de verhouding niet zoodanig, dat de donkere vlekken van de soorten der eerste groep bij die der tweede licht zijn geworden, de lichte grondkleur daarentegen donker, maar integendeel de donkere vlekken zich zoodanig hebben uitgebreid en met elkaar in contact zijn getreden, dat zij zich onderling hebben vervlochten tot een netwerk, waarin de overblijfselen van de lichte grondkleur als geïsoleerde vlekken zijn blijven liggen. Men vergelijke b.v. *Rhyparia purpurata* met *Callimorpha dominula* en *Arctia villica.*

Evengoed als vlekkenreeksen tot banden kunnen versmelten, kan de vervaging der oorspronkelijke teekening verder gaan, om tenslotte tot eenkleurigheid te leiden. Een tusschentrap bij dat proces is de versmelting van een deel der teekening tot een grondkleur, waartegen de rest der vlekken afsteekt.

Evenmin bestaat er een doorslaand onderscheid tusschen lichte en donkere kleurstoffen ; de zwarte vlekken van de éene soort kunnen bij een naverwante door gelijkvormige vlekken van een andere kleur worden vertegenwoordigd.

Meestal vindt die verkleuring der vlekken niet over hun geheele oppervlakte tegelijk plaats, maar breidt zij zich van hun middelpunt naar den omtrek uit, zoodat vlekken met lichte kernen en donkere zoomen ontstaan, z.g. ringvlekken. Bij de geslachten *Ecpantheria* en *Halesidota* kan men bij een en hetzelfde exemplaar alle stadien dezer verandering naast elkaar vinden, en bij vergelijking van meerdere exemplaren eener zelfde soort blijkt, dat dezelfde vlek bij het eene individu geheel zwart, bij het andere witgekernd is. En daarneven blijkt er al wederom geen reden te vinden, om aan

donkere vlekken met lichten zoom, zooals bij *Argina*, een ander karakter toe te kennen dan aan lichte met een donkeren omtrek.

Hieruit volgt m.i., dat er geen reden bestaat, bij de beschouwing der vleugelteekening een tegenstelling te maken tusschen de vlekken, die zich bij de transformatie van 't patroon meer actief zouden gedragen, en een grondkleur, die een passieve rol zou spelen. Bij de Hepialiden b.v. bestaat het door mij OXO-motief genoemde patroon der teekening uit regelmatig alterneerende biconvexe en biconcave vlekken, die in zooverre gelijkwaardig zijn, als zij op gelijksoortige wijze, door dezelfde oorzaken, in vorm, kleur, grootte en rangschikking worden gewijzigd.

De Meyere's opvatting, die in de O-vlekken de teekening ziet, in de X-vlekken de daartusschen uitgespaarde grondkleur, kan ik niet deelen. Het toekennen van een bepaald karakter aan een gedeelte der teekening is een quaestie van indruk of opvatting. Wanneer men nu de vleugels der regelmatigst geteekende Hepialiden, b.v. de soorten van 't geslacht *Charagia*, onbevooroordeeld beziet, zijn het niet de lichtere O-, maar integendeel de donkerder X-vlekken, die het meest aan zelfstandige, positieve elementen van teekening doen denken, waar tusschen de eerstgenoemde als arealen van een grondkleur zich voordoen. Bijzonder treffend is dit bij 't mannetje van *Ch. mirabilis*, bij hetwelk, in tegenstelling met het wijfje, de X-vlekken tot grootere en meer gecompliceerde figuren zijn geworden, door mij bij doorboorde garenklossen vergeleken, ofschoon toch ook bij 't wijfje de X-vlekken van 't secundaire kleurenpatroon een uitgesproken zelfstandig karakter dragen, daar hun kleur in diepte, tint en glans sterk is toegenomen. 't Zelfde is trouwens, schoon in mindere mate, het geval met de aangrenzende segmenten der wederzijdsche O-vlekken.

Verder zien wij, hoe bij de varieteit *chrysomallon* van *Charagia ramsayi* de vlekken van 't primaire patroon tot een egaal fond ineensmelten waartegen die van 't secundaire scherp afsteken, en hoe deze secundaire vlekken aldus een nieuw patroon vormen, dat met het z.g. primaire Arctiïden-patroon een hooge mate van overeenkomst vertoont. Hieruit mag dus met zekere mate van waarschijnlijkheid afgeleid worden, dat het fond, waartegen dit laatste patroon afsteekt, in de plaats is getreden van afzonderlijke vlekken, doordien deze ineengevloeid zijn, zoodat deze grondkleur-vorming niets anders is dan een bijzonder geval van éénkleurig-wording (self-color).

Bevestiging mijner opvattingen meen ik ook te vinden in de familie der Hypsidae, die met de Arctiïdae zóó nauw verwant is, dat vele Lepidopterologen haar als een onderfamilie dezer laatste

beschouwen. Bij soorten van het daartoe behoorende geslacht *Agape* ziet men langs het proximale gedeelte van den voorrand der voorvleugels op regelmatige afstanden van elkaar donkere vlekken, wier aantal, als zij zich langs den geheelen voorrand zouden voortzetten, het dozijn zou overschrijden, en die dus misschien als overblijfselen der primaire teekening mogen opgevat worden.

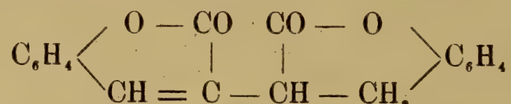
Maar ook de teekening in haar geheel is zeer opmerkelijk en m.i. instructief. Bij het wijfje van *Agape orbicularis* b.v. scheidt de teekening van vóór- en achtervleugel beide, het vleugelveld in twee gedeelten, die een volstrekt verschillend patroon dragen. Boven- en onderkant zijn in dit opzicht nagenoeg, ofschoon niet volkomen gelijk, de bovenzijde vertoont de meest gedifferentieerde teekening, aan de onderzijde is zij hier en daar diffuus geworden door partieel melanisme. Vergelijking met het mannetje en met verwante soorten schenkt den indruk, dat het proximale patroon, bestaande uit donkere vlekken op lichten grond, door het distale, dat het type der tusschenadervulling met mediane celstreping vertoont, naar den vleugelwortel toe wordt verdrongen. (Ook DE MEYERE spreekt hier van verdringing). Men vergelijke b.v. de reeks *remigera, subfascia, cariae, producta, septentrionalis* e.a. (Seitz. Vol. X, Taf. 27).

Ten slotte moet het proximale patroon geheel voor het distale plaats maken (*butleri, proxima, eugenia, fuscipennis, bhawana, papuana*). In een enkel geval daarentegen (*octrealis*) strekt zich het proximale patroon over het grootste deel van den voorvleugel uit, terwijl slechts aan den buitenrand sporen van het distale patroon voorkomen. De achtervleugel vertoont veel grooter neiging om het distale patroon geheel of nagenoeg te verliezen, en de gebruikelijke donkere vlekken, in concentrische kromme dwarslijnen op lichten grond gerangschikt, in kleiner of grooter aantal te vertoonen.

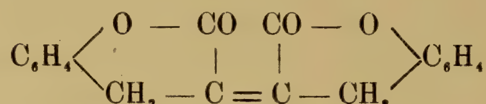
Groningen, November 1917.

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt aan eene mededeeling van den correspondent A. W. K. DE JONG: *„Inwerking van zonlicht op Cumarine.”*

GIACOMO CIAMICIAN en SILBER [1]) hebben medegedeeld, dat cumarine in vasten toestand en ook in waterige of alcoholische oplossing door het zonlicht veranderd wordt in hydrodicumarine, welke stof door FITTIG en DYSON [2]) synthetisch, uitgaande van salicylaldehyde en barnsteenzuur, verkregen werd. Volgens de laatste onderzoekers is de formule vaa het hydrodicumarine de volgende:



CIAMICIAN en SILBER schrijven, dat, wanneer men in het gepolymeriseerde cumarine geen tetramethyleenring wil aannemen, de volgende formule huns inziens boven die, welke door FITTIG en DYSON gegeven werd, te verkiezen is



Deze formule houdt echter geen rekening met de eigenschappen van het hydrodicumarine. Volgens FITTIG en DYSON toch wordt deze stof door lang koken met „ziemlich concentrirten freien Alkalien” omgezet in hydrodicumarinezuur, een éénbasisch zuur.

Nu is de cumarinering door koken met loog moeilijk te openen, zoodat deze eigenschap van het hydrodicumarine volkomen in overeenstemming is met de formule door de twee onderzoekers er aan gegeven. Een stof, die de formule door CIAMICIAN en SILBER aan hydrodicumarine gegeven, zou bezitten, moest bij verhitten met loog gemakkelijk een tweebasisch zuur geven, daar hier geen cumarine-, maar hydrocumarine-ringen aanwezig zijn, welke door verhitten met oog gemakkelijk geopend worden.

In verband met de mogelijke structuur van de truxillzuren, waarvan er twee door lichtinwerking uit de normaal kaneelzuren ontstaan, cheen het mij niet onmogelijk, dat in het belichtingsproduct van

1) Ber. **35**, 4130 (1902); Ber. **47**, 642 (1914).

2) Ann. **255**, 280 (1889).

cumarine een tetramethyleenring voorkwam. Was dit echter het geval dan zou de stof bij behandeling met loog geen éénbasisch, maar een tweebasisch zuur moeten geven en het belichtingsproduct van cumarine niet identiek zijn met het hydrodicumarine van FITTIG en DYSON.

De mogelijkheid hiervoor was niet uitgesloten, daar CIAMICIAN en SILBER aangeven als smeltpunt van hun product 262°, terwijl FITTIG en DYSON voor het hydrodicumarine 256° hebben gevonden.

Het belichtingsproduct van cumarine heb ik bereid door belichten van een waterige, *niet* door glas bedekte oplossing, terwijl het hydrodicumarine volgens de aanwijzingen van FITTIG en DYSON gemaakt werd. De smeltpunten van de stoffen kwamen overeen met die, welke de onderzoekers hebben opgegeven. Een mengsel van beide stoffen smolt echter reeds bij 225°. Hieruit blijkt dat de stoffen verschillend zijn.

Het volgende kan dit nog versterken. Het belichtingsproduct van cumarine kristalliseert uit chloroform in microscopische plaatjes, die dikwijls rechthoeken schijnen; het hydrodicumarine zondert zich uit genoemd oplosmiddel in microscopische naaldjes, tot bundeltjes vereenigd, af.

Het belichtingsproduct van cumarine lost in natronloog van ongeveer 30 °/₀ bij gewone temperatuur in enkele minuten op. Uit deze oplossing wordt de stof door zoutzuur onveranderd neergeslagen. Kookt men de alkalische oplossing één uur aan een opgaanden koeler dan zondert zich bij toevoegen van zoutzuur aan de afgekoelde oplossing een tweebasisch zuur af, dat eerst in fijne microscopische naaldjes kristalliseert, die echter spoedig in dikkere, tot sterren en kruisjes vereenigde naaldjes overgaan. Het zuur smelt bij 245°; de smelt riekt sterk naar cumarine en lost in alcohol bij gewone temperatuur gemakkelijk op. Ook in een natrium-carbonaatoplossing is de smelt goed oplosbaar.

Het hydrodicumarine gaf, zooals door FITTIG en DYSON reeds is medegedeeld, bij lang verhitten met loog, een éénbasisch zuur, het hydrodicumarinezuur, dat bij verhitten op het smeltpunt weer overging in het hydrodicumarine, hetgeen in alcohol en ook in natriumcarbonaatoplossing onoplosbaar is.

Hieruit blijkt dus duidelijk, dat het belichtingsproduct van cumarine geen hydrodicumarine is.

Over de structuur van het belichtingsproduct van cumarine hoop ik binnen kort iets meer te kunnen mededeelen.

Buitenzorg, Juli 1917.

Wiskunde. — De Heer CARDINAAL biedt eene mededeeling aan van den Heer C. B. BIEZENO: „*Graphische bepaling der overgangsmomenten van een elastisch ondersteunden, statisch onbepaalden balk.*" [1]) I.

(Mede aangeboden door den Heer JAN DE VRIES).

1. Een rechte prismatische balk zij belast door krachten, die zijn as loodrecht snijden en evenwijdig loopen aan één der beide andere hoofdtraagheidsassen van zijn zwaartepunt.

Zijn ondersteuning, die elastisch gedacht wordt, zij in een aantal even hoog gelegen steunpunten $A, B, C \ldots$ in dier voege aan gebracht, dat de steunpuntsreacties R_A, R_B, $R_C \ldots$
1° evenwijdig loopen aan de werklijnen der belastende krachten,
2° evenredig zijn aan de plaatselijk optredende doorzakkingen y_A, y_B, y_C van de as van den balk, zoodat $\alpha R_A = y_A$, $\beta R_B = y_B$, $\gamma R_C = y_C \ldots$

Gevraagd worde langs graphischen weg de overgangsmomenten in den balk te bepalen.

2. Ten einde de moeilijkheden, die zich bij de oplossing van de gestelde vraag voordoen, geleidelijk te overwinnen, zal achtereenvolgens het geval van den balk op drie, vier en vijf steunpunten behandeld worden, en wel in de veronderstelling, dat zoowel de veldlengten van den balk als de stijfheidsfactoren van de veerende ondersteuningen onderling gelijk zijn. Deze beperkende aanname kan gereedelijk worden ingevoerd, daar zij, zooals later blijken zal, de eigenlijke constructie niet beïnvloedt.

Met de behandeling van den balk op vijf steunpunten zal tevens het algemeene vraagstuk, dat analytisch zijn interpretatie in de zoogenaamde „vijfmomentenstelling" vindt, opgelost moeten wezen.

3. In fig. 1 zijn voor balk ABC, die in het midden van ieder zijner velden door een kracht van 1 ton belast moge zijn, de werk-

---

[1]) In de volgende verhandeling wordt bij den lezer volledige bekendheid verondersteld met de aan O. MOHR te danken constructie van den elastischen stangenveelhoek. (Zie voor deze constructie: O. MOHR, Abhandlungen aus dem Gebiete der technischen Mechanik, 2e Auflage S. 367; J. KLOPPER, Leerboek der Toegepaste Mechanica, deel III, blz. 160).

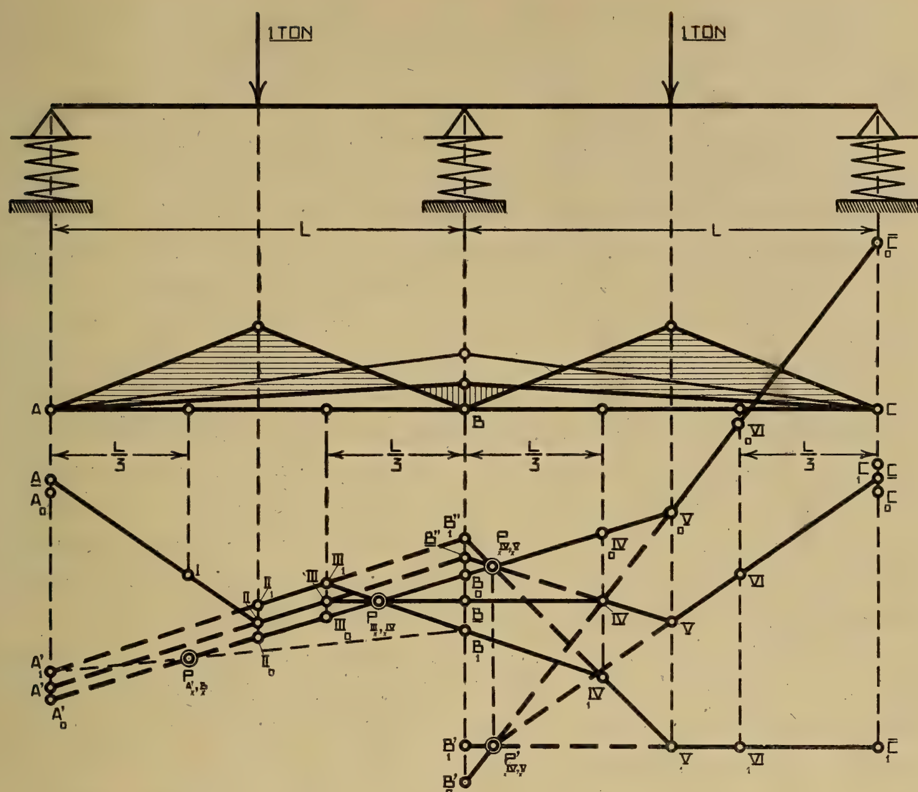


Fig. 1.

lijnen (l_A, l_I, l_{II}, l_{III}, l_B, l_{IV}, l_V, l_{VI}, l_C)[1]) geteekend van de „krachten", die bij de constructie van den elastischen stangenveelhoek van den op *vaste* steunpunten liggenden balk een rol zouden spelen.

Wanneer nu de inzakkingen $\underline{AA}$, $\underline{BB}$ en $\underline{CC}$ der steunpunten A, B, C bekend waren, zou het mogelijk zijn den elastischen stangenveelhoek van den balk te construëeren, daar met het punt $\underline{A}$ tevens het punt $\underline{A}'$, dat een bekend bedrag a onder $\underline{A}$ ligt en het uitgangspunt der constructie van MOHR is, wordt vastgelegd.[2])

Daar in werkelijkheid de ligging van $\underline{A}$, en dus ook van $\underline{A}'$ onbekend is, zal voorloopig probeerenderwijs een oplossing van de gestelde vraag gezocht worden door aan het overgangsmoment M_B een zekere waarde, stel x meterton toe te kennen. Hierdoor worden immers de reactiekrachten en dus ook de doorzakkingen AA_x, B_xB en $C,_xC$ der steunpunten A, B en C bekend.[3])

---

[1]) Met l_A l_B l_C worden de door de punten A, B, C gaande verticalen aangeduid; met l_I l_{II} enz. de verticale lijnen waarop de hoekpunten I, II enz. van later te teekenen elastische stangenveelhoeken komen te liggen.

[2]) In de teekening is dit punt $\underline{A}'$ abusievelijk met A' aangeduid.

[3]) Met een index, welke onder een letter geplaatst is, wordt de waarde van het

Het bij A_x behoorend punt A_x' is dan ook vastgelegd, zoodat stang $II_x III_x$ dadelijk in de goede richting getrokken kan worden. Deze stang toch moet met l_B een snijpunt $\underset{x}{B''}$ opleveren, waarvan de ligging bekend is, doordat de stangen II_x, III_x en $III_x, {}_xIV$ van l_B een stuk van bepaalde lengte — het statisch moment ten opzichte van B voorstellende van de langs l_{III} vallende „kracht" — moeten afsnijden. Met stang II_x, III_x is niet alleen stang $III_x, {}_xIV$ maar ook stang ${}_xIV, {}_xV$ vastgelegd, daar deze laatste, wegens de gelijkheid der veldlengten AB en BC, met II_x, III_x een snijpunt op l_B moet opleveren. Ten slotte kan ook stang ${}_xV, {}_xVI, {}_xC$ getrokken worden, daar deze met ${}_xIV, {}_xV$ wederom een stuk b van bekende grootte van l_B moet afsnijden.

Wanneer nu de omtrent M_B gemaakte veronderstelling juist geweest ware, zou het snijpunt ${}_x\overline{C}$ van ${}_xV, {}_xVI$ met l_C uiteraard met het punt ${}_xC$ moeten samenvallen, hetgeen blijkbaar niet gebeurt.

Intusschen kan de constructie met oordeelkundig gekozen waarden van M_B zoolang herhaald worden tot de punten ${}_x\overline{C}$ en ${}_xC$ geheel of nagenoeg samenvallen.

Dit tastenderwijs zoeken naar de juiste waarde van M_B wordt evenwel door de in de volgende nrs. te geven constructie, die het samenvallen der punten ${}_x\overline{C}$ en ${}_xC$ rechtstreeks en exact bewerkstelligt, overbodig gemaakt.

4. In de eerste plaats worde — den in nr. 3 ontwikkelden gedachtengang geheel volgend — aan het overgangsmoment M_B de waarde nul toegekend.

De balken AB en BC zijn dan te beschouwen als twee in hun uiteinden opgelegde balken, welker steunpuntsreacties rechtstreeks te bepalen zijn. De doorzakkingen der punten A, B en C zijn dan ook bekend, en wel als μ de stijfheidsfactor der veeren voorstelt:

$$AA_0 = \mu \cdot \tfrac{1}{2}\,,\; B\underset{0}{B} = '\mu \cdot 2 \cdot \tfrac{1}{2}\,,\; C_0C = \mu \cdot \tfrac{1}{2}.$$

Door het punt A'_0, dat het reeds vroeger genoemde, bekende bedrag a onder A_0 ligt, moet nu stang II_0, III_0 getrokken worden, die echter wegens het nul zijn van de langs l_{III} vallende „kracht" in het verlengde moet vallen van stang $III_0, {}_0IV$, die zelf over $\underset{0}{B}$ loopt.

De stangen $II_0\, III_0$, $III_0\, {}_0IV$ en ${}_0IV\, {}_0V$ vallen dus samen op de lijn $A_0'\underset{0}{B}$.

---

overgangsmoment aangegeven, dat bij het door de letter aangegeven steunpunt behoort.

Met een rechts of links aan een cijfer of letter toegevoegden index, wordt de waarde aangeduid van het overgangsmoment in het eerstvolgende rechts of links gelegen steunpunt.

Door nu tenslotte van $\underset{0}{B}$ uit den bekenden afstand $\underset{0}{B}\underset{0}{B'} = b$ uit te zetten, is het teekenen der samenvallende stangen $\underset{0}{B'}\ {}_0V\ {}_0VI$ en ${}_0VI\ {}_0\overline{C}$ mogelijk.

Terwijl de veronderstelling $M_B = 0$ eenerzijds aanleiding geeft tot een zakking $C\ {}_0C$ van het punt C, voert zij anderzijds via de constructie van den elastischen stangenveelhoek $A'_0\ I_0\ II_0\ III_0\ \underset{0}{B}\ {}_0IV\ {}_0V\ {}_0VI\ {}_0\overline{C}$ tot een rijzing $C\ {}_0\overline{C}$ van dit punt.

In de tweede plaats worde aan het overgangsmoment M_B de waarde van één meterton gegeven. [1])

De liggingen der steunpunten zijn dan opnieuw bekend. Door het ingevoerde moment $M_B = 1$ meterton worden n. l., wanneer de in meters uitgedrukte veldlengten AB en BC door L aangegeven worden, extra reactiekrachten van de grootten : $-\frac{1}{L}$, $2\frac{1}{L}$ en $-\frac{1}{L}$ ton opgewekt, waarmee de extra zakkingen $-\mu\frac{1}{L}$, $2\mu\frac{1}{L}$ en $-\mu\frac{1}{L}$, — die op de eenmaal ingevoerde schaal kunnen worden afgezet — overeenkomen.

Op de in nr. 3 aangegeven wijze ontstaat nu stangenveelhoek $A_1'\,I_1\,II_1\,III_1\,\underset{1}{B}\,{}_1IV\,{}_1V\,{}_1VI\,{}_1\overline{C}$.

Terwijl tengevolge van de invoering van het overgangsmoment van een meterton het punt ${}_0C$ zich over den afstand ${}_0C\,{}_1C$ naar boven verplaatst heeft, is het eindpunt ${}_0\overline{C}$ van den elastischen stangenveelhoek $A'_0\,I_0\,II_0\,III_0\,\underset{0}{B}\,{}_0IV\,{}_0V\,{}_0VI\,{}_0\overline{C}$ over den afstand ${}_0\overline{C}\,{}_1\overline{C}$ gedaald.

Er zal nu worden aangetoond, dat bij de invoering van een overgangsmoment van x meterton twee punten ${}_xC$ en ${}_x\overline{C}$ ontstaan, welker liggingen bepaald zijn door de vergelijkingen :

$$({}_0C\,{}_xC) = x \,.\, ({}_0C\,{}_1C),$$
$$({}_0\overline{C}\,{}_x\overline{C}) = x \,.\, ({}_0\overline{C}\,{}_1\overline{C});$$

m. a. w. er zal bewezen worden, dat de twee puntenreeksen ${}_xC$ en ${}_x\overline{C}$ gelijkvormig zijn.

5. Wanneer boven het steunpunt B een overgangsmoment van x meterton wordt ingevoerd, daalt het punt A_0' een bedrag $A'_0\,A'_x = -x\frac{\mu}{L}$ het punt $\underset{0}{B}$ een bedrag $\underset{0}{B}\,\underset{x}{B} = x\,.\,2\frac{\mu}{L}$.

[1]) Het in een dwarsdoorsnede van den balk optredende buigmoment wordt positief genoemd, wanneer het rechtergedeelte van den balk op het linkergedeelte een rechtsdraaiend koppel uitoefent.

Daar $\frac{A'_0 A'_x}{B_0 B_x} = 2$ constant is, zijn de puntreeksen A'_x en B_x gelijkvormig.

De verbindingslijnen hunner overeenkomstige punten ($A'_x B_x$) gaan derhalve door het vaste punt $P_{A'_x B_x}$, dat den afstand der lijnen l_A en l_B verdeelt in stukken, die tot elkaar staan als $-1:2$.

Het punt B''_x, dat bij het punt B_x behoort, ligt van dit punt op een afstand $x \cdot B''_1 B_1$, daar de langs l_{III} vallende „kracht", en dus ook het van deze „kracht" afkomstige moment ten opzichte van B, lineair met het moment M_B toeneemt.

Daar B_x ten opzichte van B_0 een daling $x \cdot B_0 B_1$ heeft ondergaan, ligt het punt B''_x dus $x \cdot \left\{ B_1 B''_1 - \mu \frac{2}{L} \right\}$ boven B_0.

Daar de verhouding $\frac{A'_x A'_0}{B''_x B_0}$ constant is, zijn ook de puntreeksen A'_x en B''_x gelijkvormig, zoodat de lijnen $A'_x B''_x$ evenzeer door één, in de teekening niet aangegeven, punt $P_{A'_x B''_x}$ gaan.

Van den veranderlijken driehoek $A'_x \, III_x \, B_x$, (waarvan $A_1' III_1 B_1$ één stand aangeeft) bewegen zich de drie hoekpunten over drie door een punt gaande rechten l_A, l_{III} en l_B, terwijl twee zijden om vaste punten draaien. Dan moet ook de derde zijde om een vast punt draaien, dat op de verbindingslijn der draaipunten van de twee andere zijden gelegen is.

Vestigt men voorts de aandacht op den veranderlijken driehoek $III_x \, B''_x \, {}_xIV$, dan blijkt, dat ook van dezen driehoek de hoekpunten zich over drie, door één punt gaande, rechten (l_{III}, l_B en l_{IV}) verplaatsen, terwijl twee zijden, n.l. $III_x \, {}_xIV$ en $III_x \, B''_x$, om vaste punten draaien.

De derde zijde draait dus eveneens om een op A'_0, B_0 gelegen vast punt $P_{{}_xIV \, {}_xV}$.

Maar dan heeft ook stang ${}_xV \, {}_xVI$ een vast draaipunt $P'_{{}_xIV \, {}_xV}$. De stangen ${}_xIV \, {}_xV$ en ${}_xV \, {}_xVI$ snijden immers op de lijn l_B, en dus ook op de verticaal door $P_{{}_xIV \, {}_xV}$ een stuk van constante lengte in. Daar het snijpunt der stangen ${}_xIV \, {}_xV$ met deze rechte een vast punt is,

moet het snijpunt der stangen ${}_xV\ {}_xVI$ met dezelfde rechte ook onveranderlijk wezen.

Van den stangenveelhoek $A'_x\ I_x\ II_x\ III_x\ \underset{x}{B}\ {}_xIV\ {}_xV\ {}_xVI\ {}_x\overline{C}$ draaien dus àlle stangen om een vast punt.

De puntreeks ${}_x\overline{C}$ is derhalve gelijkvormig met de puntreeks A'_x. Maar ook de puntreeks ${}_xC$ is met deze laatste reeks gelijkvormig.

Dan zijn ook de puntreeksen ${}_x\overline{C}$ en ${}_xC$ onderling gelijkvormig.

6. Het in het eindige gelegen dubbelpunt $\underline{C}$ dezer reeksen geeft de werkelijke ligging van het derde steunpunt C van den balk aan daar het eenerzijds op te vatten is als het punt $\overline{C}$, waarover de balk bij invoering van het bij $\underline{C}$ behoorend overgangsmoment M_B krachtens de constructie van den elastischen stangenveelhoek moet loopen, en anderzijds beschouwd kan worden als het punt C, dat bij de rechtstreeksche bepaling der doorzakkingen tengevolge van de gegeven belasting en het zoo juist genoemde overgangsmoment gevonden wordt.

Wanneer dit punt $\underline{C}$ met behulp der evenredigheid:

$$\frac{{}_0\overline{C}\ \underline{C}}{{}_0\overline{C}\ {}_1\overline{C}} = \frac{{}_0C\ \underline{C}}{{}_0C\ {}_1C}$$

eenmaal bepaald is, kan de gevraagde stangenveelhoek in zijn geheel geteekend worden, daar $\underline{C}$ VI V door $P'_{{}_xIV\ {}_xV}$, V IV door $P_{{}_xIV\ {}_xV}$, IV III door $P_{III_x\ {}_xIV}$, III II A' door het snijpunt $\underline{B''}$ van V IV en l_B en ten slotte II I door het (een bedrag a boven A' gelegen) punt A moet gaan.

De grootte van het gezochte overgangsmoment M_B is uiteraard door het segment $\underline{BB''}$ bepaald.

7. Hoewel in de voorgaande nrs. de balk op drie veerende steunpunten is afgehandeld, moge, alvorens tot de behandeling van den balk op vier steunpunten wordt overgegaan, nog een stelling vermeld worden, betrekking hebbende op de (in horizontalen zin beschouwde) liggingen der draaipunten $P_{II_x\ III_x}$, $P_{A'_x\ \underset{x}{B}}$, $P_{III_x\ {}_xIV}$, $P_{{}_xIV\ {}_xV}$, $P'_{{}_xIV\ {}_xV}$.

In nr. 5 werd er reeds op gewezen, dat de ligging van $P_{A'_x\ \underset{x}{B}}$ bepaald is door de verhouding $\dfrac{A'_0\ A'_x}{\underset{0}{B}\ \underset{x}{B}}$ die onafhankelijk van de belasting van den balk is.

De verhouding

$$\frac{III_x\,III_0}{B_x B_0} = \frac{III_1\,III_0}{B_1 B_0} = \frac{\frac{1}{3} A_1'A_0' + \frac{2}{3} B''_1 B_0}{B_1 B_0} = \frac{1}{3}\frac{A_1'A_0'}{B_1 B_0} + \frac{2}{3}\frac{B''_1 B_1 - B_1 B_0}{B_1 B_0} =$$

$$= \frac{1}{3}\frac{A_1'A_0'}{B_1 B_0} + \frac{2}{3}\frac{B''_1 B_1}{B_1 B_0} - \frac{2}{3}$$

waardoor de ligging van $P_{\mathrm{III}_x\,{}_x\mathrm{IV}}$ is vastgelegd, blijkt evenzeer onafhankelijk van de balkbelasting te zijn.

Maar dan is ook de horizontale ligging der overige draaipunten $P_{\mathrm{II}_x\,\mathrm{III}_x}$, $P_{{}_x\mathrm{IV}\,{}_x\mathrm{V}}$, $P'_{{}_x\mathrm{IV}\,{}_x\mathrm{V}}$ voor alle mogelijke belastingen van den balk dezelfde.

Beschouwt men n.l. de twee driehoeken $A_1'B_1\,\mathrm{III}_1$, en $\overline{A_1'}\,\overline{B_1}\,\overline{\mathrm{III}_1}$, (waarvan de laatste bij een willekeurige, van de gegevene afwijkende, belasting moge optreden), dan zijn in deze beide affine figuren de punten $P_{A'_x B_x}$ en $\overline{P}_{A'_x B_x}$, $P_{\mathrm{III}_x\,{}_x\mathrm{IV}}$ en $\overline{P}_{\mathrm{III}_x\,{}_x\mathrm{IV}}$ homologe punten.

Hieruit valt onmiddellijk af te leiden, dat ook de punten $P_{\mathrm{II}_x\,\mathrm{III}_x}$ en $\overline{P}_{\mathrm{II}_x\,\mathrm{III}_x}$, $P_{{}_x\mathrm{IV}\,{}_x\mathrm{V}}$ en $\overline{P}_{{}_x\mathrm{IV}\,{}_x\mathrm{V}}$ overeenkomstige punten zijn, zoodat hun verbindingslijnen door den affiniteitspool, het oneindig verre punt der rechten l, moeten gaan. Zoowel $P_{\mathrm{II}_x\,\mathrm{III}_x}$ en $\overline{P}_{\mathrm{II}_x\,\mathrm{III}_x}$ als $P_{{}_x\mathrm{IV}\,{}_x\mathrm{V}}$ en $\overline{P}_{{}_x\mathrm{IV}\,{}_x\mathrm{V}}$ liggen dus loodrecht boven elkaar.

Hieruit volgt de in den aanvang van dit nr. bedoelde stelling:

De ligging der draaipunten $P_{\mathrm{II}_x\,\mathrm{III}_x}$, $P_{A'_x B_x}$, $P_{\mathrm{III}_x\,{}_x\mathrm{IV}}$, $P_{{}_x\mathrm{IV}\,{}_x\mathrm{V}}$ t.o.v. de lijnen l is geheel onafhankelijk van de belasting van den balk; zij hangt uitsluitend samen met de stijfheid van den balk en die zijner ondersteuningen.

8. Balk op vier steunpunten.

Het ligt voor de hand, wanneer men zich eenmaal den in de voorgaande nrs. ontwikkelden gedachtengang eigen gemaakt heeft, voor den balk op vier steunpunten een oplossing volgens het volgende programma te zoeken.

1. Snijdt den balk boven het voorlaatste steunpunt door en construeert de ligging van het punt D op twee wijzen. Ten eerste door de reactie R_D te bepalen van den in zijn uiteinden vrij opgelegden balk CD, en ten tweede door voor balk $A\,B\,C\,D$ den stangen-

veelhoek te teekenen behoorende bij $M_C = 0$. Hierdoor ontstaan twee punten $_{.0}D$ en $_{.0}\overline{D}$,[1]) die niet samen zullen vallen, ten ware in werkelijkheid boven het steunpunt C geen overgangsmoment aanwezig zou zijn.

2. Construeert daarna op overeenkomstige wijze twee punten $_{.1}D$ en $_{.1}\overline{D}$ in de veronderstelling, dat het overgangsmoment M_C één meterton is.

3. Bewijst, dat de puntreeksen $_{.y}D$ en $_{.y}\overline{D}$, die bij invoering van verschillende overgangsmomenten $M_C = y$ meterton ontstaan, gelijkvormig zijn. Dan zal het, met behulp van $_{.0}D$, $_{.0}\overline{D}$ en $_{.1}D$, $_{.1}\overline{D}$ te construeeren, dubbelpunt $\underline{D}$ dezer reeksen de werkelijke ligging van het laatste steunpunt aangeven.

4. Construeert van dit punt $\underline{D}$ uitgaande den gezochten stangenveelhoek $\underline{D}$ IX VIII VII $\underline{C}$ VI V IV $\underline{B}$ III II I $\underline{A}$ terug.

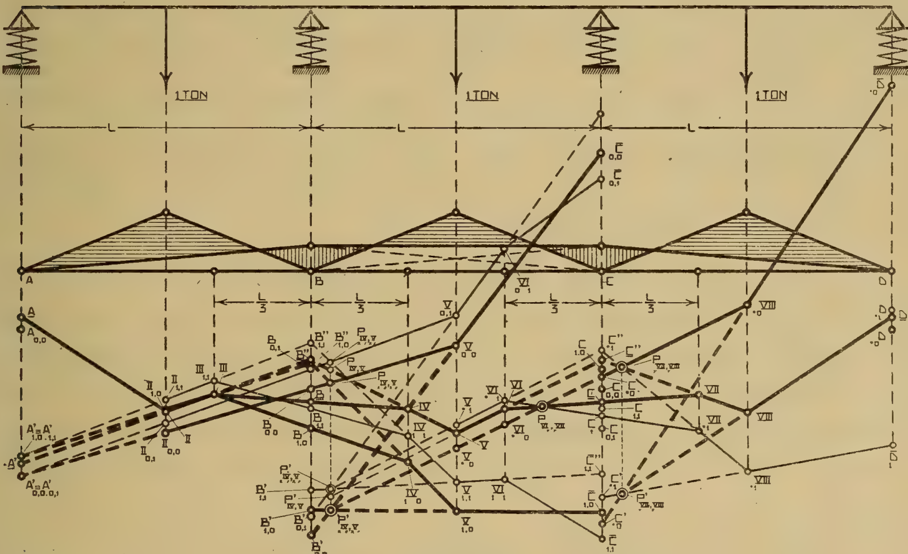


Fig. 2.

9. In fig. 2 is het hiervoor ontwikkelde werkprogram ten uitvoergebracht in de veronderstelling, dat ieder van de velden AB, BC en CD van den balk in het midden door een kracht van één ton belast is.

Het eerst is de in nr. 3—7 gegeven constructie uitgevoerd voor balk ABC, die behalve door de beide krachten van één ton op

[1]) Met de aan de letters D toegevoegde indices 0, en . wordt aangegeven, dat het overgangsmoment in C nul is en het overgangsmoment in B de bij de aanname $M_C = 0$ behoorende *juiste* waarde heeft.

ieder der velden AB en BC bovendien nog in zijn uiteinde C door een kracht van $^1/_2$ ton (afkomstig van de belasting op het laatste veld CD) belast geacht moet worden.

Snijdt men dezen balk boven B door, dan komt de extra belasting geheel ten laste van de veer onder C, zoodat bij de bepaling van de punten $\underset{00}{A}$[1]), $\underset{00}{B}$, $\underset{00}{C}$ alleen het punt $\underset{00}{C}$ een extra zakking blijkt te hebben.

Zonder eenig bezwaar kunnen daarna met behulp van de stangenveelhoeken $\underset{00}{A'}\,II_{00}\,\underset{0\,0}{B}\,,_0V_0\,\underset{0\,0}{\overline{C}}$ en $A'_{1,0}\,II_{1,0}\,,\underset{1\,0}{B}\,,_1IV_0\,,_1V_0\,,\underset{1\,0}{\overline{C}}$ de punten $\underset{0\,0}{\overline{C}}$ en $\underset{1\,0}{\overline{C}}$ geconstrueerd worden, die, samen met de punten $\underset{00}{C}$ en $\underset{10}{C}$ het punt $\underset{.\,0}{C}$ bepalen waarover balk ABC in zijn uiteinde C moet loopen, wanneer hij, behalve de gegeven belastingen, bovendien nog in C een kracht van $^1/_2$ ton moet dragen.

In de veronderstelling $M_C = 0$ meterton kan stang $P'_x IV_0\ _xV_0\ .V_0,\ .VI_0,\ \underset{.\,0}{C}$ nu verder worden doorgetrokken tot l_{VIII}. Daarna moet van $\underset{.\,0}{C}$ een stuk $\underset{.\,0}{C},\ \underset{.\,0}{C'} = c$ naar beneden uitgezet worden, om het trekken van stang $\underset{.\,0}{C'}\ ._0VIII\ ._0\overline{D}$ mogelijk te maken. Daarmee is echter het punt $._0\overline{D}$ bepaald.

10. Meer moeite kost het opsporen van het punt $\underset{.\,1}{C}$, waarover de als één geheel beschouwde balk ABC zal moeten loopen, wanneer in C een overgangsmoment van één meterton wordt aangebracht. Dit moment n.l. zal, wanneer het balkverband boven B weder verbroken wordt, in tegenstelling met de zooeven in C aangebrachte kracht, behalve op C ook nog zijn invloed doen gelden op het punt B.

Voor het punt $\underset{00}{B}$ treedt een punt $\underset{01}{B}$ in de plaats, dat $\frac{\mu}{L}$ hooger ligt. Evenzoo ligt het punt $\underset{01}{C}$ een stuk $2\frac{\mu}{L}$ lager dan $\underset{00}{C}$, daar zoowel het eenheidskoppel, dat op het veld BC, als dat, hetwelk op het veld CD werkt, een extra inzakking $\frac{\mu}{L}$ aan de veer onder C geeft.

Men krijgt dus voor het geval in B het overgangsmoment nul

[1]) Met een tweede rechts of links van een letter geplaatsten index, wordt de waarde van het overgangsmoment in het tweede rechts of links gelegen steunpunt aangegeven, enz.

gesteld wordt te maken met stangenveelhoek A'_{01}, II_{01}, $\underset{01}{B}$, ${}_0V_1$, ${}_0VI_1$, $\underset{01}{\overline{C}}$ welks beide laatste stangen niet meer in elkaars verlengde vallen, maar van l_C een stuk van bekende lengte afsnijden.

Wordt in B een moment van één meterton ingevoerd, dan gaat het punt $\underset{01}{C}$ over in het een bedrag $\frac{\mu}{L}$ hooger liggende punt $\underset{11}{C}$, terwijl de constructie van den elastischen stangenveelhoek A'_{11} II_{11}, III_{11}, $\underset{11}{B}$, ${}_1IV_1$, ${}_1V_1$, ${}_1VI_1$, $\underset{11}{\overline{C}}$ het punt $\underset{01}{\overline{C}}$ naar $\underset{11}{\overline{C}}$ doet verplaatsen.

In plaats van de vroegere vaste draaipunten $P_{III_{x,0}\ {}_xIV_0}$, $P_{{}_xIV_0\ {}_xV_0}$ $P'_{{}_xIV_0\ {}_xV_0}$, treden andere, er loodrecht boven liggende punten $P_{III_{x,1}\ {}_xIV_1}$, $P_{{}_xIV_1\ ,{}_xV_1}$, $P'_{{}_xIV_1\ ,{}_xV_1}$ op, waarvan voorloopig alleen het laatste van belang is.

Is n.l. het dubbelpunt $\underset{.1}{C}$ der reeksen $\underset{x1}{C}$ en $\underset{x1}{\overline{C}}$ geconstrueerd, dan is tevens het punt $\underset{.1}{C''}$ bekend, waardoorheen stang $\underset{.1}{V}$, $\underset{.1}{VI}$ moet gaan. Deze stang moet evenwel ook het punt $P'_{{}_xIV_1,\ {}_xV_1}$ bevatten; zij is dus bepaald.

Dientengevolge kunnen nu ook de stangen ${}_.VI_1$, ${}_{.1}VII$, ${}_{.1}VII$ ${}_{.1}VIII$ en ${}_{.2}VIII$, ${}_{.1}\overline{D}$ geteekend worden, waardoor ${}_{.1}\overline{D}$ bepaald is. [1])

De constructie der aan de juist gevonden punten ${}_{.0}\overline{D}$ en ${}_{.1}\overrightarrow{\overline{D}}$ toegevoegde punten ${}_{.0}D$ en ${}_{.1}D$ levert uiteraard geen moeilijkheden.

11. Volgens het in nr. 8 gegeven schema moet nu worden nagegaan, of de puntreeksen ${}_{.y}D$ en ${}_{.y}\overline{D}$ die bij invoering van verschillende overgangsmomenten $M_{C=y}$ meterton op de hierboven beschreven wijze ontstaan, gelijkvormig zijn.

---

[1]) Strikt genomen is de constructie van den in dit nr. genoemden en in fig. 2 volledigheidshalve geteekenden stangenveelhoek A'_{11}, II_{11}, .. $\underset{11}{B}$ .... $\underset{11}{\overline{C}}$ overbodig. Zij dient immers uitsluitend ter bepaling van de verhouding $\frac{\underset{01}{\overline{C}}\ \underset{11}{\overline{C}}}{\underset{01}{C}\ \underset{11}{C}}$, die alleen afhangt van de horizontale ligging der draaipunten $P_{III_{x,1}\ {}_xIV_1}$, $P_{{}_xIV_1,\ {}_xV_1}$ enz., welke met die van $P_{III_{x,0}\ {}_xIV_0}$, $P_{{}_xIV_0\ {}_xV_0}$ enz. overeenkomt. $\frac{\underset{01}{\overline{C}}\ \underset{11}{\overline{C}}}{\underset{01}{C}\ \underset{11}{C}}$ is dus gelijk te stellen aan de reeds gevonden verhouding $\frac{\underset{00}{\overline{C}}\ \underset{10}{\overline{C}}}{\underset{00}{C}\ \underset{10}{C}}$.

Daartoe beschouwe men in de eerste plaats de zooeven genoemde draaipunten $P_{II_{x1}\ III_{x1}}$, $P_{III_{x1}\ ,\ _xIV_1}$, $P_{_xIV_1\ _xV_1}$ behoorende bij het overgangsmoment $M_C = 1$ meterton. Deze draaipunten liggen loodrecht boven de draaipunten $P_{II_{x,0}\ III_{x0}}$, $P_{III_{x0}\ _xIV_0}$, $P_{_xIV_0\ _xV_0}$ op een rechte door A'_{00}, die bepaald is door het punt B_{01}, dat $\frac{\mu}{L}$ boven B_{00} ligt.

Daar bij invoering van andere overgangsmomenten $M_C = y$ meterton punten B_{0y} ontstaan, bepaald door $B_{00}\,B_{0y} = y.\ B_{00}\,B_{01}$, blijkt, dat genoemde draaipunten verticale verplaatsingen ondergaan, die evenredig met deze momenten zijn.

In het bijzonder zal ook bij invoering van $M_C = y$ meterton, het segment $P'_{_xIV_0\ _xV_0}$, $P'_{_xIV_y\ _xV_y}$ gelijk zijn aan y maal het segment $P'_{_xIV_0\ _xV_0}$, $P'_{_xIV_1\ _xV_1}$.

De zakking $C_{.0}\,C_{.1}$ van het punt C zal, wegens de aan het geheele vraagstuk ten grondslag liggende wet van superpositie, evenredig met de waarde y van het overgangsmoment M_C toenemen.

De afstand van het punt $C''_{.y}$ tot het punt $C_{.0}$ is dus gelijk te stellen aan:

$$y\,.\,(C''_{.1}\,C_{.1} - C_{.0}\,C_{.1}).$$

De lijnen $(P'_{_xIV_y\ _xV_y},\ C''_{.y})$ verbinden dus overeenkomstige punten van twee gelijkvormige puntreeksen; zij gaan door één punt.

Daar $.VI_y\ .VI_0$ lineair uitdrukbaar is in $C''_{.y}\ C_{.0}$ en $P'_{_xIV_0\ _xV_0}$, $P'_{_xIV_y\ _xV_y}$, is bovendien de puntreeks $.VI_y$ gelijkvormig met de reeks $C_{.y}$, zoodat ook de lijnen $.VI_y\ _yVII_0$ een vast draaipunt $P_{VI_y\ _yVII}$ hebben. Dan hebben echter ook de stangen $._yVII\ ._yVIII$ en $._yVIII\ ._y\overline{D}$ vaste draaipunten $P_{_yVII\ _yVIII}$ en $P'_{_yVII\ _yVIII}$.

De puntreeks $._y\overline{D}$ is dus gelijkvormig met de puntreeksen $C''_{.y}$, $C_{.y}$, $P'_{_xIV_y\ _xV_y}$ ... die op hun beurt gelijkvormig zijn met de reeks $_yD$, waarvoor immers geldt:

$$_yD\ _0D = y \times {_1D}\ _0D.$$

De puntenreeksen $_y\overline{D}$ en $_yD$ zijn dus ook onderling gelijkvormig.

Hun in het eindige gelegen dubbelpunt $\underline{D}$ is het eindpunt van den gezochten stangenveelhoek voor den balk op vier steunpunten.

Nu dit dubbelpunt eenmaal bekend is, levert het construeeren van den stangenveelhoek in zijn geheel geen bezwaar meer op.

Door draaipunt $P'_{y\mathrm{VII}\,y\mathrm{VIII}}$ is nl. stang $\underline{D}$ IX VIII bepaald, door draaipunt $P_{y\mathrm{VII}\,y\mathrm{VIII}}$ stang VIII VII $\underline{C}''$, door draaipunt $P_{y\mathrm{VI}\,y\mathrm{VII}}$ stang VII $\underline{C}$ VI.

Trekt men verder $\underline{C}''$ VI, dan is ten eerste stang VI V, en ten tweede het draaipunt $P'_{\mathrm{IV\,V}}$, dus ook het er loodrecht boven liggend punt $P_{\mathrm{IV\,V}}$, waar doorheen V IV moet gaan, vastgelegd.

Met $P_{\mathrm{IV\,V}}$ vindt men bovendien de lijn $A_{00}'P_{\mathrm{IV\,V}}$, waarop de draaipunten van alle overige stangen moeten gelegen zijn.

De gezochte stangenveelhoek $\underline{D}$ IX VIII VII $\underline{C}$ VI V IV $\underline{B}$ III II I $\underline{A}$ kan dus nu geheel voltooid worden.

(*Wordt vervolgd*).

Aardkunde. — De Heer WICHMANN biedt eene mededeeling aan van den Heer L. RUTTEN: „*Over denudatiesnelheid op Java.*"

(Mede aangeboden door den Heer W. H. JULIUS).

De basis van dit onderzoek vormen jaartabellen over slibgehalte en debiet van een aantal rivieren op Java, benevens sporadische bepalingen van de in hun water opgeloste vaste stoffen.

In de belangwekkende dissertatie van Dr. L. G. DEN BERGER [1]) zag ik voor het eerst, dat er voor sommige rivieren op Java en Madoera geregelde waarnemingen over slibgehalte, gehalte aan opgeloste stoffen en debiet bestaan. Bij nadere navraag naar deze gegevens verschafte de Heer DEN BERGER mij welwillend slib- en debiettabellen voor enkele karakteristieke rivieren op Java, welke later nog werden aangevuld door den Heer WEBER, chemist aan het agrogeologisch laboratorium van het Departement van Landbouw. Ook van Dr. E. C. J. MOHR, chef van dit laboratorium, mocht ik waardevolle inlichtingen ontvangen. Dr. B. G. ESCHER te Weltevreden verschafte mij welwillend eenige nieuwere literatuur. Den vier genoemden Heeren betuig ik gaarne mijnen hartelijken dank.

Naar aanleiding van bevloeiïngsmoeilijkheden, in het Serajoe-stroomgebied ondervonden en in verband met aldaar nieuw ontworpen irrigatiewerken liet de Heer MOHR op verschillende plaatsen in dit stroomgebied gedurende 1907 geregeld watermonsters verzamelen — die daarop te Buitenzorg onderzocht werden — en bovendien debietcijfers der betreffende rivieren opnemen. De uit een landbouwkundig oogpunt belangwekkende resultaten van dit onderzoek [2]) waren aanleiding, dat er ook voor andere ontworpen irrigatiewerken dergelijke waarnemingen werden gedaan, die in het vervolg vooral door de Heeren DEN BERGER en WEBER uitgewerkt werden, en wier practisch nut ten duidelijkste uit de boven geciteerde dissertatie blijkt. De verkregen cijfers waren niet alleen van gewicht voor den landbouwkundige, wien zij leerden, wat hij quantitatief en qualitatief

[1]) L. G. DEN BERGER. Landbouwscheikundige onderzoekingen omtrent de irrigatie op Java. Proefschrift. Delft. 1915.

[2]) E. C. J. MOHR, Over het slibbezwaar van eenige rivieren in het Serajoedal enz. Mededeelingen, uitgegeven door het Dept. van Landbouw, n⁰. 5.1908. Batavia. KOLFF en Co.

op de te bevloeien velden bracht, maar ook voor den geoloog, daar zij hem konden leeren, hoe snel op dit tropische eiland de gebergte-afbrekende krachten werken, en in hoeverre deze snelheid der denudatie afhankelijk is van de geologische gesteldheid. Daar er — voor zoover ik kan nagaan — in de indische literatuur over deze vragen niets voorkomt, begon ik de beschikbare gegevens in December j.l. te bewerken; de voornaamste resultaten zijn in de bijgaande tabel samengevat en zullen hieronder nader besproken worden.

De beschikbare gegevens waren:

1. Slibtabellen, aangevende het gehalte van het rivierwater aan zwevende bestanddeelen, meest tweemaal daags gedurende een geheel jaar bepaald. Eenige keeren per maand werden ook gelijktijdig slibgehalte van het oppervlakte- en bodemwater bepaald.

2. Debiettabellen, correspondeerende met de slibtabellen, en aangevende de aan het punt van waarneming voorbijstroomende hoeveelheid water in kubieke meter per secunde.

3. Gehalte van het rivierwater aan opgeloste vaste stoffen, meest slechts eenmaal om de twee maanden of nog zeldzamer bepaald.

De combinatie der gegevens 1 en 2 geeft ons de hoeveelheid slib, per secunde, dag, maand en jaar aan de plaats van waarneming voorbijgevoerd; de combinatie der cijfers sub 2 en 3 geeft de hoeveelheid opgeloste, vaste stoffen, uit het stroomgebied per maand en jaar weggevoerd. Afgezien dus van het materiaal, dat over den bodem getransporteerd wordt, vinden wij op deze wijze het geheel der in 1 jaar uit het stroomgebied weggevoerde stoffen. Daar de meeste waarnemingen in den benedenloop der rivieren gedaan zijn, waar zeker het grootste deel der getransporteerde stoffen in zwevenden en opgelosten toestand weggevoerd wordt, mogen wij aannemen, dat de aldus gevonden cijfers niet al te ver onder het bedrag der werkelijk weggevoerde stof zullen blijven.

De totale hoeveelheid der aan de plaats van waarneming voorbijgevoerde stof — gevonden als gewicht — werd door deeling door 2,5 — dat als gemiddeld soortelijk gewicht der voorkomende gesteenten kon gelden — op kubieke meters herleid, en dan, door verdeeling op het stroomgebied boven de plaats van waarneming, op de gemiddelde jaardenudatie omgerekend.

Voor enkele rivieren liepen de waarnemingen niet over een geheel jaar en waren voor bepaalde maanden interpolaties noodig.

Er blijkt uit het bovenstaande al voldoende, dat het beschikbare materiaal absoluut niet aan hooge eischen van nauwkeurigheid voldoet. Waarnemingen slechts tweemaal daags, interpolaties voor

enkele maanden, waarnemingen over de opgeloste stoffen slechts eenige keeren per jaar, ontbreken van gegevens der over den rivierbodem getransporteerde stoffen zijn alles factoren, die natuurlijk de nauwkeurigheid drukken. Daartegenover staat echter, dat het materiaal niet zeer nauwkeurig behoeft te zijn, aangezien het niet op de juiste — zelfs niet op de tot op eenige tientallen van procenten benaderde — grootte der denudatie aankomt, maar alleen op de *orde* van dit getal.

In een opzicht was eene aangename, zij het ook globale controle der gegevens mogelijk. De totale hoeveelheid in 1 jaar aan de plaats van waarneming voorbijstroomend water moet steeds belangrijk kleiner zijn dan de totale hoeveelheid in het stroomgebied gevallen regen, gevonden als product van oppervlakte van het stroomgebied en gemiddelden jaarlijkschen regenval. Immers een deel van het gevallen regenwater wordt door verdamping verwijderd, een ander deel zakt in den bodem en een derde deel wordt door de planten in het stroomgebied opgenomen. Wij zullen in het onderstaande nagaan, in hoeverre de gegevens deze controle konden verdragen.

In het begin heb ik alle beschikbare gegevens nauwkeurig verwerkt, maar al spoedig bleek, dat eene globale uitrekening der eindelooze vermenigvuldig- en optelsommetje meer dan voldoende was. Het is hier niet de plaats, om de aldus verkregen, zeer omvangrijke tabellen te reproduceeren: later hoop ik t. a. p. uitvoeriger op de behandelde kwestie terug te komen. Voor het oogenblik is met eene verzameltabel genoegen genomen.

De belangrijkste gegevens der verschillende stroomgebieden zijn in de meergenoemde tabel verwerkt; enkele speciale opmerkingen volgen hieronder.

Uit de Tjiliwong, die de noordhellingen van het Gedeh-Pangrango-massief ontwatert, wordt bij Katoe Lampa, eenige kilometers boven Buitenzorg bijna al het water afgetapt door een groot irrigatiekanaal, den Oosterslokkan. Hoewel dus niet alle water — en dus ook niet alle slib — dat aan Katoe Lampa voorbijgaat, in rekening is gebracht, zal toch de afwijking slechts onbelangrijk zijn, daar de totale jaarlijksche hoeveelheid door den slokkan stroomend water (2,6 10^8 M^3) tot de totale hoeveelheid gevallen regen in het stroomgebied boven de plaats van waarneming (5,2 10^8 M^3) in geen abnormale verhouding staat.

Het water van de Tjiliwong komt zoo goed als geheel uit vulcanisch gebied, voor het grootste deel uit de jongvulcanische brecciën, tuffen en agglomeraten van den Gedeh-Pangrango, voor een kleiner deel uit het zoogenaamde oude-andesietmassief van den G. Kentjana.

G. Paseban e.a., voor een zeer klein deel uit de zoogenaamde miocene brecciën beoosten Buitenzorg[1]). De gesteenten in het gebied der „Oude Andesieten" zijn petrographisch niet te onderscheiden van die uit het Gedeh-Pangrango-massief; het deel der „miocene brecciën", dat door de Tjiliwong ontwaterd wordt, is het jongste deel van het geplooide, sedimentaire tertiair beoosten Buitenzorg en bestaat geheel uit andesietische zandsteenen en tufbrecciën.

De Tjilamaja, die op de noordhellingen van het Tangkoeban Prahoe-massief ontspringt, ontwatert volgens de kaart van VERBEEK en FENNEMA[1]) een gebied van jongvulcanische gesteenten, van oud-miocene brecciën, miocene mergels en kwartair. Persoonlijk ken ik het stroomgebied niet, maar op eene kaart, in het archief der „Nederlandsche Koloniale Petroleum Maatschappij" aanwezig, vond ik aangegeven, dat een belangrijk deel der zoogenaamde miocene brecciën in werkelijkheid mergels, kleischalies en zandsteenen zijn, eene onjuistheid der kaart, geheel analoog aan die in de terreinen beoosten Buitenzorg[2]). Deze zaak is hier van belang, omdat eruit blijkt, dat in het stroomgebied der Tjilamaja in werkelijkheid mergels en vulcanische gesteenten elkaar ongeveer in evenwicht houden, terwijl volgens de kaart van VERBEEK en FENNEMA de vulcanische gesteenten (*ml* en *v*) verre de overhand boven de mergelige gesteenten zouden hebben.

Voor deze rivier is waarschijnlijk het gevonden denudatiecijfer iets te hoog; de aan de plaats van waarneming voorbijgestroomde hoeveelheid water ($5{,}6 \; 10^8$ M^3) nadert al te dicht tot het cijfer van den totalen jaarlijkschen regenval in het stroomgebied boven de plaats van waarneming ($6{,}8 \; 10^8$ M^3).

In het stroomgebied van de Tjimanoek zijn jongvulcanische gesteenten in elk geval overheerschend. In het noordelijk deel van haren loop ontwatert de rivier ook een klein gebied van miocene mergels, terwijl het niet uitgesloten is, dat in het groote gebied van „miocene brecciën", zuidwestelijk van den G. Tjerimai nog wel mergels in niet onbelangrijke hoeveelheid zullen voorkomen.

Voor de Tjimanoek is de gevonden jaardenudatie zeer waarschijnlijk te laag, daar de hoeveelheid water, aan de plaats van waarneming voorbijstroomend (2—$3 \; 10^9$ M^3) een te klein deel van de totale hoeveelheid regen in het stroomgebied (9—$10 \; 10^9$ M^3) vormt. Wel is er in dit uitgestrekte, aan sawah's rijke stroomgebied zeer veel

---

[1]) R. VERBEEK en R. FENNEMA. Geologie van Java en Madoera. 1896.

[2]) L. RUTTEN. „Oude Andesieten" en „Breccieus Mioceen" beoosten Buitenzorg. Verslag Gew. Verg. K. Akad. van Wet. XXVI. Amsterdam 1917, p. 670—682.

gelegenheid tot verdamping, maar de gevonden verhouding lijkt toch al te ongunstig voor het overblijvende wegstroomend regenwater.

In het stroomgebied der Kali Tadjoem komen boven Tipar, de plaats van waarneming, jongvulcanische gesteenten, miocene brecciën en miocene mergels voor. Volgens de kaart van VERBEEK en FENNEMA hebben echter de vulcanische gesteenten (*ml* en *v*) de overhand boven de kleiïg-mergelige gesteenten.

De Kali Serajoe heeft een der meest „gemengde" stroomgebieden van geheel Java. Naast groote gebieden van mergels, miocene brecciën en jongvulcanische gesteenten, komen er ook eocene en cretaceïsche gesteenten voor.

De rivieren Djragoeng en Pengaron krijgen hun water voor een deel uit de sterk geplooide zone van miocene mergels van Midden-Java, voor een ander deel uit de — op de mergels liggende — afzettingen van den Oengaranvulcaan. In het stroomgebied van de Kali Pengaron hebben de mergels verreweg de overhand, in dat van de Djragoeng is dit minder het geval.

Zeer waarschijnlijk is het gevonden denudatiecijfer voor de Djragoeng iets te laag. De hoeveelheid water, aan de plaats van waarneming voorbijstroomend (0,8—1, 10^8 M^3), staat in een eenigszins abnormale verhouding tot de hoeveelheid regen in het stroomgebied (2,6 10^8 M^3).

In het stroomgebied der Kali Loesi komen niet — gelijk op de kaart van VERBEEK en FENNEMA is aangegeven — uitsluitend miocene kalksteenen en kwartair voor. Volgens kaarten, in het archief der „Nederlandsche Koloniale Petroleum Maatschappij" aanwezig, ontwateren hare zuidelijke affluenten bijna uitsluitend een gebied van weeke mergels en daarmede verwante gesteenten, hare noordelijke affluenten daarentegen vooral kalksteenen. Kwartair komt vooral in de groote vlakte van Blora voor. Persoonlijk ken ik het stroomgebied niet.

Het groote stroomgebied der Brantasrivier wordt voor het allerbelangrijkste deel door vulcanische gesteenten opgebouwd. Daarnaast komen ook wel miocene kalksteenen, mergels en brecciën voor, maar quantitatief spelen deze gesteenten geen rol.

Het — uit de beschikbare gegevens gevonden — denudatiecijfer der Brantasrivier is om twee redenen te laag. In de eerste plaats is bij deze rivieren *steeds* het slibgehalte van het bodemwater belangrijk hooger (ca. 70°/₀) dan dat van het oppervlaktewater, terwijl bij alle andere onderzochte rivieren nu eens het bodemwater, dan weer het oppervlaktewater slibrijker is, zonder dat er eenige regelmaat in hunne verhouding valt te ontdekken. Daar nu de slibtabellen in

hoofdzaak op het oppervlaktewater berusten — bodemwatermonsters worden slechts ongeveer 6 keer per maand genomen — moet het gevonden denudatiecijfer voor het Brantasgebied eenige tientallen procenten te laag zijn. In de tweede plaats is de hoeveelheid water, aan de plaats van waarneming voorbijstroomend (6,5 10^9 M^3) gering in vergelijking tot de totale hoeveelheid gevallen regen in het stroomgebied (25 10^9 M^3), al moet hierbij in aanmerking genomen worden, dat in dit, aan sawah's rijke stroomgebied met zijne gecompliceerde riviervormen zeer veel gelegenheid tot verdamping bestaat.

De Banjoepoetih ontwatert uitsluitend het jongvulcanische massief van den Idjen. Het denudatiecijfer dezer rivier zal eenerzijds te laag zijn, omdat de hoeveelheid regenwater, aan de plaats van waarneming voorbijstroomend (1,9 10^8 M^3) iets te klein is in verhouding met de hoeveelheid regenwater in het stroomgebied (4,5 10^8 M^3); aan den anderen kant moet het iets te hoog zijn, omdat bij de getransporteerde, „opgeloste stoffen" zeer vele zwavelzure zouten en vrij zwavelzuur zijn, die, daar zij tot de steeds nieuw gevormde producten van de Kawah Idjen behooren, bij de eigenlijke denuatie niet in rekening gebracht mogen worden.

Samenvattend kunnen wij dus de tien rivieren, voor welke cijfers beschikbaar waren, in vijf groepen verdeelen:

1. Rivieren met uitsluitend of bijna uitsluitend vulcanische gesteenten: Tjiliwong, Brantas, Banjoepoetih.

2. Rivieren met overheerschende vulcanische gesteenten, waarnaast mergels etc.: Tjimadoek, Tadjoem.

3. Rivieren met ongeveer evenveel vulcanische als kleiïg-mergelige gesteenten: Tjilamaja.

4. Rivieren met overheerschende mergelige gesteenten, waarnaast vulcanische gesteenten: Djragoeng, Pengaron.

5. Rivieren met zeer „gemengde" stroomgebieden: Serajoe, Loesi.

Het is jammer, dat er geen cijfers voor rivieren met uitsluitend mergelige gesteenten in hunne stroomgebieden ter beschikking waren, temeer, omdat voor twee dergelijke riviertjes de Kali Tjolo en Sotjo — uit het mergelterrein bezuidoosten Wirosari (Oost-Semarang) komend — wèl volledige slibtabellen verkrijgbaar waren. De heer Weber was zoo vriendelijk, om herhaaldelijk de correspondeerende debietcijfers voor mij op te vragen, maar slaagde er niet in, ze te verkrijgen.

Het was a priori te verwachten, dat de gemiddelde denudatiecijfers op Java relatief belangrijk zouden blijken te zijn. Eene hooge jaartemperatuur, gecombineerd met sterken regenval werkt eene snelle verweering der gesteenten in de hand; de groote regenval levert

uiterst belangrijke transporteerende watermassa's, die tengevolge van het sterke relief van het eiland eene groote levende kracht verkrijgen; voor Oost-Java bevordert een lange droge tijd met sterke insolatie het loswerken en verbrokkelen der gesteenten; de meest voorkomende gesteenten (mergels, knollige kleischalies en vulcanische tuffen, breccïën en agglomeraten) zijn gemakkelijk verweerbaar en de plantenbedekking is — hoewel lang niet gering — toch veel minder dicht dan op andere, minder gecultiveerde tropische eilanden.

Om een overzicht over de grootte der denudatie te verkrijgen, groepeeren wij in het onderstaande de rivieren naar de geologische gesteldheid hunner stroomgebieden, en geven bij elke rivier op het *gevonden* cijfer der jaardenudatie, waarachter wij de cijfers voegen,

Stroomgebieden, geheel of zoo goed als geheel uit vulcanische gesteenten opgebouwd	Gevonden Jaardenudatie in m.M.	Werkelijke Jaardenudatie in m.M.
Tjiliwong	0.1	0.1—0.15
Brantas	0.28	0.35—0.6
Banjoepoetih	0.35	0.3—0.4
Stroomgebieden, waar vulcanische gesteenten de overhand hebben		
Tjimanoek	0.42	0.4—0.8
Tadjoem	0.31	0.3—0.4
Stroomgebieden, waar vulcanische en kleiïg-mergelige gesteenten in evenwicht zijn		
Tjilamaja	1.4	1.0—1.4
Stroomgebieden met overheerschende kleiïg-mergelige gesteenten		
Djragoeng	1.6	1.6–2.5
Pengaron	4.3	3.7—5.0
„Gemengde" stroomgebieden		
Loesi	1.05	1.0—1.4
Serajoe	1.6	1.4—1.8

waartusschen met groote waarschijnlijkheid de *werkelijke* jaardenudatie moet liggen, daarbij gebruik makend van de bovenstaande beschouwingen over de betrouwbaarheid der gevonden cijfers.

Het is mij niet mogelijk geweest, om origineele literatuur over denudatiesnelheden in andere landen te raadplegen, zoodat ik voor vergelijkingen op gegevens in oudere en nieuwere handboeken moet afgaan.

In elk geval blijkt de denudatie op Java buitengewoon snel te gaan. C. D. WALCOTT [1]) heeft bij eene berekening van den duur van het Amerikaansche palaeozoicum eene gemiddelde jaardenudatie van 1 voet in 10000 jaren of circa 0.03 mM. per jaar aangenomen, daarbij opgevende, dat de maximale, toenmaals aangetoonde jaardenudatie 1.5 mM. (1 voet in 200 jaar) bedroeg. Deze maximale denudatie wordt nog overtroffen door Serajoe, Djragoeng en Pengaron; de als gemiddeld aangenomen denudatiesnelheid wordt nog eenige malen overtroffen door de Tjiliwong, in wier stroomgebied de gebergte-afbrekende krachten veel langzamer werken dan bij eenige andere onderzochte rivier op Java.

Voor het Mississipi-stroomgebied geeft GRABAU [2]) eene denudatiesnelheid van 1 voet in 4640 jaar of 0.07 mM. per jaar op; voor de Ganges 1 voet in 1751—2628 jaar of circa 0.15 mM. per jaar.

Aan de Elbe bij Tetschen werden in 1877 1177000 M^3 stof voorbijgevoerd, overeenkomende met eene jaardenudatie van ongeveer 0.03 mM. [3]).

Ook deze speciale voorbeelden toonen aan, dat de denudatiesnelheid op Java die van tot dusverre bestudeerde rivieren aanmerkelijk overtreft.

Wat de vergelijking met andere gebieden aangaat, kan met deze conclusie volstaan worden; de cijfers voor Java vragen echter op zich zelf nog onze aandacht.

Uit de bovenstaande samenvatting blijkt ten duidelijkste, dat de denudatiesnelheid in hooge mate afhankelijk is van de geologische gesteldheid, dat ze het kleinste is in vulcanische gebieden en geleidelijk toeneemt, naarmate in een stroomgebied de vulcanische gesteenten verdrongen worden door de miocene kleien en mergels. De denudatie werkt in het gebied der Pengaron — in wier stroomgebied lang niet uitsluitend miocene mergels voorkomen — ongeveer dertigmaal sneller dan in het stroomgebied der Tjiliwong, geheel uit vulcanische gesteenten bestaande.

Onder de boven opgesomde factoren, die theoretisch kunnen bij-

1) CH. D. WALCOTT, Journ. of Geology. I. Chicago. 1893. Geciteerd uit E. DACQUÉ, Grundlagen der Palaeogeographie. Jena 1915.

2) W. GRABAU. Principles of Stratigraphy. New-York. 1913. p. 247—248.

3) H. CREDNER. Lehrbuch der Geologie. IX. Auflage. 1902.

dragen tot de hooge jaardenudatie blijkt dus de aard der gesteenten eene zeer voorname plaats in te nemen.

Zeer gering is blijkbaar de invloed van den regenval: het Tjiliwong-gebied met 4000 mM. regen heeft eene veel kleinere jaardenudatie dan het Loesi-gebied met slechts 2000 mM.

Ook schijnt de invloed van het bodemrelief niet zoo belangrijk te zijn als men a priori geneigd is te veronderstellen: de Tjiliwong- en Banjoe-poetihstroomgebieden met hun zeer sterke relief hebben belangrijk geringere jaardenudatie dan de Loesi, in wier stroomgebied het bodemrelief geringer is dan in alle andere onderzochte rivieren.

Zeer sprekend is het buitengewoon groote verschil in het transporteerend vermogen der verschillende rivieren gedurende den natten en drogen moesson. Het kenmerkendste is in dit opzicht de Kali Djragoeng, die in de maand Januari — midden in den natten tijd — van het waarnemingsjaar meer dan 13300 ton zwevende bestanddeelen transporteerde, in de maand Augustus — midden in den drogen tijd — slechts 40 ton.

J. WALTHER [1]) heeft betoogd, dat in woestijngebieden door de zeer zeldzame, maar catastrophale regens nog wel eene vrij belangrijke gebergte-afbrekende kracht kan worden uitgeoefend. Men zou a priori geneigd zijn, om voor de vochtige tropen eene meer gelijkmatige verdeeling der denudatieve krachten over het geheele jaar aan te nemen, maar eene beschouwing der verzameltabel zal toonen, dat ook hier de werking der catastrophale regens, die slechts zelden voorkomen, belangrijk kan zijn.

Wil men de wijze, waarop de denudatieve krachten in bepaalde streken werken, nagaan, dan zal men zich tot kleine stroomgebieden moeten beperken. In grootere stroomgebieden toch zal nu eens in deze, dan weer in gene zijrivier een zware regen vallen, wiens zeer locale invloed dan noodzakelijkerwijze over het geheele stroomgebied verdeeld en daardoor verwaterd wordt. Van de onderzochte rivieren hebben de Djragoeng en Pengaron de kleinste stroomgebieden, resp. 101 en 41 K.M^2. Het blijkt nu, dat de maximale slibhoeveelheid, in deze rivieren op 1 dag getransporteerd, resp. 31 $^0/_0$ en 18 $^0/_0$ van het jaartransport bedraagt, terwijl in de beide riviertjes de 10 grootste bandjirs resp. 75 $^0/_0$ en 63 $^0/_0$ van het jaartransport voor hunne rekening nemen: eene duidelijke illustratie van de catastrophale werking der grootste regenbuien. Wellicht zou men nog treffender cijfers verkrijgen, als er waarnemingen van nog kleinere stroomgebieden beschikbaar waren: de zeer locale aard van vele heftige, tropische wolkbreuken toch is overbekend.

[1]) J. WALTHER. Das Gesetz der Wüstenbildung. 2 Auflage. 1912.

Het zou echter onjuist zijn, voor alle rivieren op Java eene dergelijke relatief belangrijke werking der heftigste regenbuien aan te nemen. Het belangrijkste zal deze werking wel zijn in Midden- en Oost-Java met hunne sterke tegenstelling van natten en drogen moesson, veel minder in West-Java met meer gelijkmatigen regenval, waar dan ook de Tjiliwong en de Tjilamaja — vrij kleine riviertjes — in hunne 10 grootste bandjirs slechts 11.2 % en 30 % van het jaartransport vervoerden.

Wij zagen in het voorgaande, dat de jaardenudatie in overwegend vulcanische streken op Java een getal van de orde van 0.5 m.M. is, terwijl in de gebieden der sedimentaire afzettingen de gemiddelde jaardenudatie ongeveer 2 m.M. zal bedragen. Aan deze getallen kunnen nog eenige beschouwingen vastgeknoopt worden.

De plooiing van het neogeen op Java had plaats aan de grens van plioceen en kwartair, wellicht nog in het kwartair. De beenderen-houdende Trinillagen — door sommigen voor jongste plioceen, door anderen voor oud-kwartair gehouden — hebben de plooiing nog mede gemaakt. Dit is weinig duidelijk in de omgeving van Trinil zelf, maar absoluut onmiskenbaar in de omgeving van Modjokerto en Soerabaja, waar vulcanische zanden, agglomeraten en tuffen, petrographisch geheel overeenkomend met de Trinil-afzettingen en plaatselijk ook Stegodontenresten bevattend, duidelijk, en zelfs vrij sterk geplooid zijn [1]).

R. D. M. VERBEEK [2]) heeft wel getracht te bewijzen, dat de beenderenhoudende lagen zuidelijk van den G. Pandan discordant op de jongste tertiaire mergels liggen — al geeft hij eene geringe opheffing der beenderenlagen toe — maar in de eerste plaats is de door hem in een profiel geteekende discordantie absoluut niet in overeenstemming met zijne eigen waarnemingen (veel te groote helling der mergels), en in de tweede plaats construeert hij de discordantie voornamelijk op grond van de verbinding van twee ver uit elkaargelegen vindplaatsen van beenderenlagen (Doengbroeboes en G. Boetak), terwijl niemand, zonder detailonderzoek, zeggen kan, of er tusschen deze twee vindplaatsen geen verglijdingen verloopen, terwijl hunne verbinding in elk geval niet klopt met de plaatselijke waarnemingen.

Bij de ontplooiïng op de grens van Plioceen en Kwartair zijn plooihoogten van de orde van 1000-2000 meter in Oost- en Midden-Java voorgekomen. Het aldus ontstane ketengebergte is in het Kwartair weer geheel gepenepleiniseerd, waarna op de gevormde

[1]) L. RUTTEN Verhandel. Mijnb. Geol. Genootschap. III, p. 149—151. 1916.

[2]) R. D. M. VERBEEK. Molukkenverslag. Jaarb. van het Mijnwezen. 37. 1908. Wetensch. Gedeelte. p. 783 e.v.

schiervlakte de jongste vormingen van enkele vulcanen, o. a. van den Oengaron en Merbaboe afgezet werden, gelijk men zeer mooi zien kan op het spoorwegtraject tusschen Kedoeng Djati en Willem I [1]. Na eene — waarschijnlijk verticale — zeer jonge opheffing zijn daarna de tegenwoordige dalen weer door de bedekkende vulcanische afzettingen tot diep in de mergelzône ingesneden.

Op de ontplooiïng is dus eene denudatie van 1000-2000 meter gevolgd, welke bij eene jaardenudatie van 2 m.M. eenen tijd van 500000-1000000 jaar moet gevorderd hebben, zijnde lengte van het kwartaire tijdperk op Java. Deze — zeer ruwe — schatting komt niet slecht overeen met een recente schatting van den duur van kwartair in Europa, door PENCK in 1908 op 500000 jaren aangegeven [2].

De gemiddelde hoogte der vulcaanmassieven (niet der *toppen*) op Java kan door een getal van de orde van 1000 M. aangegeven worden. Bij eene jaardenudatie van 0.5 m.M. zouden dus de tegenwoordige vulcanen van Java over 2000000 jaren geheel verdwenen zijn. Bedenkt men nu, dat algemeen aangenomen wordt, dat het Tertiair vele malen langer dan het Quartair geduurd heeft, dan is gemakkelijk in te zien, dat aan „oudmiocene" vulcanen op Java geen herkenbare kraterranden meer verwacht mogen worden. VERBEEK en FENNEMA [3]) hebben echter voor talrijke — door hen als oudmioceen — aangenomen vulcaanmassieven nog herkenbare kraterranden aangegeven. Uit het bovenstaande blijkt ten duidelijkste, dat dan òf de vulcaanmassieven niet oudmioceen kunnen zijn, òf de kraterranden niet bestaan. Deze overweging heeft ook nog eenig belang voor gebieden buiten Java. VERBEEK [4]) heeft bij zijne beschouwingen over den ouderdom der effusiva op Ambon betoogd, dat deze niet tertiair kunnen zijn, aangezien zij — in tegenstelling met oudmiocene en wellicht nog oudere vulcaanmassieven op Java — absoluut geen vulcaanvorm meer bezitten. Uit het bovenstaande blijkt, dat *dit* argument voor den ouderdom der Ambonieten van geen waarde is.

Sindanglaja, 27 Juli 1917.

---

[1]) Hierbij moet aangeteekend worden, dat ik dit deel van Java wel is waar persoonlijk ken, maar dat ik de hier vermelde bijzonderheden van het landschap toch nauwelijks op eene korte doorkruising zoude waargenomen hebben, ware mij niet het resultaat van een onderzoek van Dr. W HOTZ bekend geweest, die in 1911 deze streek geologisch kaarteerde.

[2]) In E. DACQUÉ, l.c. p. p. 273.

[3]) R. D. M. VERBEEK en R. FENNEMA l.c.

[4]) R. D. M. VERBEEK, Over de geologie van Ambon. I en II. Verh. Kon. Akad. Wetensch. VI. 7. 1899, VII. 5. 1900.

Physiologie. — De Heer PEKELHARING biedt eene mededeeling aan van den Heer H. VAN TRIGT: *„Bijdrage tot de physiologie der zoetwatersponzen (spongillidae)"*.

(Mede aangeboden door den Heer VAN RIJNBERK).

In deze mededeeling zal ik een kort, voorloopig overzicht geven van de resultaten verkregen in den loop van een veeljarig onderzoek aangaande het chlorophyl, de beweging van het water (in het kanaalstelsel), het opnemen van voedsel en de defaecatie en excretie bij de zoetwatersponzen. Een uitvoerige bespreking van dit onderzoek zal, over eenigen tijd in het Tijdschrift der Ned. Dierkundige Vereeniging verschijnen. Het onderzoek werd nog tijdens het leven van Professor VOSMAER op het Zoötomisch Laboratorium te Leiden verricht, en is ten deele een vervolg op zijn bekende verhandelingen „Over het opnemen van voedsel bij sponzen" en „Observations on Sponges" in samenwerking met Professor PEKELHARING in 1898 in de werken dezer Academie gepubliceerd.

A. *Het chlorophyl.*

I. In 1882—1883 ontspon zich tusschen RAY LANKESTER [1]) en BRANDT [2]) een polemiek over de vraag of het chlorophyl, dat men in de amoebocyten der zoetwatersponzen in den vorm van ovale, 2 – 3 μ groote lichaampjes aantreft, van dierlijken oorspong was, dus chlorophyl door de spons zelf als onderdeel van haar cellen gevormd, of dat het toebehoorde aan eencellige algen, welke met de spons in symbiose vereenigd zouden leven. LANKESTER verdedigde de eerste meening, BRANDT de tweede. De argumenten van BRANDT waren wel krachtig, maar toch nog niet zoo afdoende, dat hij LANKESTER heeft kunnen overtuigen. Desalniettemin is later toch vrij algemeen in de literatuur het standpunt van BRANDT als het juiste aangenomen, hoewel in Engelsche handboeken met name b.v. door SOLLAS in de Cambridge Natur. History (1906) nog LANKESTER's opvatting gehuldigd wordt.

---

1) Quart. Journal of Microsc. Science, 1882.

2) Arch. für Anat. u. Physiol., Physiol. Abth., 1882.
Mitth. a. d. Zoolog. Station zu Neapel, IV, 1883.

Het was dus zeer gewenscht dit geschilpunt definitief op te lossen. Allereerst diende ik echter het onderzoek van BRANDT en dat van LANKESTER, welke zich wel met de identiteit in physischen zin van het chlorophyl der zoetwatersponzen met het plantaardige hadden bezig gehouden, doch de physiologische identiteit buiten beschouwing hadden gelaten, nog in dit opzicht aan te vullen. Dit laatste kon geschieden, doordat ik proefondervindelijk bewees, dat de groene chlorophyllichamen der sponzen in licht O_2 en assimilaten (olie) produceeren, in donker daarentegen niet. En wat nu de twistvraag over den oorsprong van dit chlorophyl betreft, ik heb door krachtiger, meer doorslaande bewijzen dan BRANDT aanvoert, kunnen aantoonen, dat de opvatting van dezen onderzoeker inderdaad de juiste was: De chlorophyllichamen der sponzen bestaan nl. uit protoplasma en chloroplast (ook door BRANDT en LANKESTER vastgesteld); ze herbergen misschien een kern (welke BRANDT zegt beslist te hebben kunnen aantoonen, terwijl LANKESTER haar aanwezigheid ontkent: ik vind BRANDT's bewijs niet afdoende); ze zijn door een celwand, welken ik door plasmolyse zichtbaar kon maken, omgeven (BRANDT heeft dezen niet met zekerheid kunnen aantoonen); uit de spons geïsoleerd blijven de groene chlorophyllichamen 6 maanden, en langer nog, in culturen normaal in het leven en planten zich daarbij krachtig voort (BRANDT vermeldt slechts een voortleven gedurende 3—4 weken, terwijl hun voortplanting daarbij niet met zekerheid werd vastgesteld); de groene chlorophyllichamen der sponzen komen ook *vrij* in de natuur voor, alwaar zij zich ook voortplanten (niet door BRANDT waargenomen); ten slotte het feit, dat kleurlooze sponzen door infectie met geïsoleerde groene chlorophyllichamen blijvend in den groenen vorm kunnen worden overgevoerd (evenmin door BRANDT vastgesteld; wel vermeldt hij een — overigens nog onvoldoend bewezen — geval van „overenten" van chlorophyllichamen van spongilla op een stentor). Hiermede is dus afdoende bewezen, dat de chorophyllichamen der zoetwatersponzen *algen* zijn met de spons in „symbiose" vereenigd.

II. De onderzoekers, welke de meening van BRANDT voorstaan, zijn er allen over eens, dat deze symbiotische alg behoort tot het geslacht *Chlorella*: zoo bv. BEYERINCK [1]), OLTMANNS [2]), WILLE [3]). De wijze van vermenigvuldigen dezer algen, die ik heb kunnen vaststellen, heeft mij echter doen weten, dat we bij de door mij onderzochte sponzen in geen geval met een lid van het geslacht Chlorella te maken heb-

[1]) Botanische Zeitung, 1890.
[2]) Morphologie und Biologie der Algen, 1904—05.
[3]) In ENGLER en PRANTL: Natürl. Pflanzenfamilien. Nachträge zu I[2], 1911.

ben, doch met een vorm waarschijnlijk zeer na aan *Pleurococcus* verwant. De vermenigvuldiging heeft nl. volstrekt niet door vrije celvorming, doch door eenvoudige vegetatieve deeling van de geheele moedercel plaats.

III. In het algemeen gesproken zijn de spongilliden in licht groen en in (schemer-)donker kleurloos, nl. crème-wit; terwijl groene sponzen in donker kleurloos, en kleurlooze in licht groen plegen te worden. LANKESTER (l.c.) vond in kleurlooze sponzen de anders groene chlorophyllichamen nu kleurloos; en besluit dan, dat deze kleurlooze lichamen dus òf direct onder den invloed van het zonlicht in chlorophylkorrels overgaan òf dat ze tijdens hun ontwikkeling, door zonlicht, inplaats van den kleurloozen vorm te geven overgaan in het groene type. Op dezelfde wijze zegt BRANDT (l. c.), van deze kleurlooze lichamen sprekend, dat evengoed als de chlorophyllichamen van hoogere planten, ook die van algen bij gebrekkigen licht-toevoer bleeker kunnen worden; en elders: „dat zoochlorellen in donker hun groene kleur verliezen is vanzelfsprekend". Beide auteurs zoeken dus overeenstemming tusschen het gedrag in donker der chlorophyllichamen der spongilliden en dat der chloroplasten van hoogere planten, en verklaren de hierboven genoemde feiten dus naar analogie van het b.v. voor angiospermen bekende feit, dat in donker geen chlorophyl gevormd kan worden. Dàt nu bleek mij geheel onjuist. Gebrek aan licht is inderdaad de oorzaak van het kleurloos blijven van kleurlooze of het kleurloos worden van groene sponzen in donker, doch om een geheel andere — veel gecompliceerder — reden dan BRANDT en LANKESTER meenen; zooals ik nu zal aantoonen.

Ik stelde n.l. vast, dat de geisoleerde groene symbiotische algen in water gekweekt wel degelijk in donker chlorophyl kunnen vormen; terwijl mij ook bleek, dat deze groene algen bij cultuur in licht en in donker, zelfs in arme en rijke organische voedingsmedia, maanden lang normaal (groen o.a.) in leven blijven en zich voortplanten, doch dat de geisoleerde kleurlooze algen onder dergelijke omstandigheden na korter of langer tijd uit de cultuur verdwijnen en nooit in den groenen vorm overgaan. Het bleek dus geheel onmogelijk, dat deze groene algen der sponzen in kleurloozen, en de kleurlooze in groene overgaan door den gecombineerden invloed van duisternis of belichting en een of ander voedingsmedium, zooals men misschien naar analogie van de resultaten van BEYERINCK, (l.c.), ARTARI [1]), GRINTZESCO [2]), RADAIS [3]) met verschillende andere algen

[1]) Berichte Dt. Botan. Ges., 1902.
[2]) Revue génér. de Botanique, T. 15, 1903.
[3]) C. R. Acad. d. Sc. Paris, T. 130, 1900.

verkregen, zou verwacht hebben. Ik stelde echter vast, dat de groene symbiotische algen *uitsluitend door afsterven* kleurloos kunnen worden, om vervolgens van kleurlooze algen met scherp afgeteekende inwendige structuur, geleidelijk, over verschillende „oplossingsstadia" (kleurlooze met schim van inwendige structuur, kleurlooze zonder inwendige structuur en kleurlooze wazige schimmen) uit het sponsweefsel of uit de cultuur te verdwijnen.

Nadat ik dit had vastgesteld, maakte ik analyses van het gehalte aan de verschillende (groene en kleurlooze) stadia van de symbiotische algen in de weefsels van een groot aantal groene spongilliden uit licht en kleurlooze uit donker afkomstig. De resultaten zijn te talrijk om ze hier in extenso op te noemen; in 't kort kan men zeggen, dat een groene spons in licht een overmaat van groene levende en een kleiner aantal kleurlooze afgestorven algen herbergt; een kleurlooze spons in donker daarentegen een overmaat van kleurlooze afgestorven en een kleiner aantal groene levende algen.

Vervolgens bestudeerde ik de factoren, welke het aantal symbiotische algen in de sponsweefsels beheerschen, ieder afzonderlijk (per tijdseenheid en per volume-eenheid van de spons). Deze factoren zijn 6 in getal: 1°. De import (*i*) van algen uit het water in de spons, in de natuur krachtig werkzaam en in licht in even sterke mate als in donker. 2°. De export(*e*) van algen uit de spons naar buiten; een onzekere, doch waarschijnlijk niet belangrijke factor. 3°. De reductie (*r*) van het sponsweefsel tot een kleiner volume; een factor, welke in de natuur alleen in den herfst optreedt en dan tot vermeerdering van de concentratie der algen in het weefsel zou kunnen leiden. 4°. De groei (*g*) van het sponsweefsel, welke op den langen duur de concentratie der algen moet doen verminderen, en welke bij groene sponzen in licht krachtiger is dan bij kleurlooze in donker. 5°. De voortplantingsintensiteit (*v*) der algen, welke in de spons bij gelijke concentratie der algen in licht veel grooter is dan in donker, in licht bij groote concentratie waarschijnlijk grooter dan bij geringe concentratie, doch in donker in beide gevallen vrijwel nul. 6°. De afsterving (*a*) der algen, welke in de spons bij gelijke concentratie in donker veel grooter is dan in licht, en bij kleine concentratie in donker kleiner dan, doch in licht even groot is als die bij groote concentratie.

Met behulp dezer gegevens omtrent die 6 factoren kunnen we nu vervolgens bewijzen: 1°. Waarom spongilliden in de natuur in licht en in donker een gehalte aan de verschillende (groene en kleurlooze) stadia der symbiotische algen moeten bezitten, zooals we dat bij analyse vaststelden (zie boven). 2°. Op welke wijze deze sponzen hun „kleur" (groen

of kleurloos) in stand houden. 3°. Op welke wijze beide „kleur"-vormen in elkaar overgaan. Het zou buiten het bestek van deze mededeeling vallen, wanneer ik hier deze bewijzen wilde gaan uitwerken. Slechts wil ik opmerken, dat, wat er onder bepaalde omstandigheden met het aantal groene algen eener spons geschiedt, m. a. w. hoe de „kleur" der spons zich zal gedragen, geheel afhangt van de waarde, die elk der bovengenoemde 6 factoren onder die omstandigheden aanneemt in de formule

$$i + v + r \gtreqless e + g + a$$

Immers, is het eerste lid gelijk aan het tweede, dan blijft het aantal groene algen, dus de kleur der spons, constant; is het eerste lid grooter, dan neemt dit aantal toe en wordt de spons groener; is het kleiner, dan neemt het aantal af en wordt de spons kleurloos.

IV. De algemeene opvatting (behalve dan natuurlijk van LANKESTER c.s.) over de symbiotische verhouding van zoetwaterspons en alg is, als eene waarschijnlijk gebaseerd op wederzijdsch nut. Spongilla geldt dan ook welhaast als een classiek voorbeeld van symbiose, naast de lichenen. Toch zijn er over de wederzijdsche verhouding van „gastheer" en „gast" slechts enkele, en dan nog maar zeer weinig bewijskrachtige proeven gedaan — door BRANDT (l.c.) —, zooals BIEDERMANN [1]) zeer terecht opmerkt.

a. Ik zelf ben tot de overtuiging gekomen, door vergelijking van het gedrag der „symbiotische" algen bij cultuur (in licht) in sponsweefsel en geïsoleerd in water — met name door vergelijking van hun voortplantingsintensiteit, als maat voor de gunstigheid van, in 't kort, het voedingsmilieu, en van de totale toe- of afname van hun geheele cultuur, als maat voor de gunstigheid van alle omstandigheden te zamen —, dat de „symbiotische" vereeniging van spons en alg aan de alg voordeel biedt boven een leven vrij in het water. Dat voordeel is echter slechts gelegen in het feit, dat de spons de alg *beschermt* tegen vijanden. Het voedingsmilieu is daarentegen in de spons *volstrekt niet* gunstiger voor de alg dan in het water. Waar we nu verder weten, dat in de spons toch ook voortdurend algen te gronde gericht worden — al is het dan minder dan in het water — dan moeten we toch besluiten, dat van het standpunt van het nut voor de alg die vereeniging met de spons *volstrekt niet* een symbiose, in den zin van die der lichenen, genoemd kan worden.

---

1) In WINTERSTEIN's Handb. d. Vergleich. Physiologie, II[1], 1911.

β. En wat de vraag betreft naar het nut voor de spons van deze vereeniging met de alg, kan ik mededeelen, dat ik een zeer groot aantal feiten, te veel om hier op te noemen, heb kunnen vaststellen, welke hierop betrekking hebben. Met behulp dezer feiten kwam ik omtrent de genoemde vraag tot het volgende inzicht:

Het zijn òf de behoefte van de spons aan voedsel òf (en) de „giftige" werking van schadelijke stofwisselingsproducten der spons (als afweer-reactie tegen een vreemden indringer op te vatten), welke de groene „symbiotische" algen voortdurend in de amoebocyten te gronde richten; en wel juist die algen, wier weerstandsvermogen om een of andere reden reeds verzwakt is. Alle zoo gedoode algen komen aan de *voeding* der spons ten goede, daar deze hen, hetzij vrij in het protoplasma der amoebocyten, hetzij in voedingsvacuolen geheel verteert en oplost, de afbraakproducten behoudt en daarmede weer haar eigen celbestanddeelen opbouwt, met name b.v. oliedruppeltjes en koolhydraatbolletjes. Deze oliedruppeltjes en koolhydraatbolletjes vormen op hun beurt o. a. de bron van de groote hoeveelheid arbeidsvermogen, dat de spons bij de flagelbeweging in de trilkamers omzet.

Over de juiste beteekenis voor het leven van de spons van de O_2, welke de levende groene algen in licht binnen haar weefsels afscheiden, kan ik voorloopig nog geen vast oordeel uitspreken. Het is mogelijk, dat deze beteekenis *zeer groot* is; zóó zelfs, dat de dissimilatorische phase van het stofwisselingsproces bij een groene spons in licht daardoor geheel anders verloopt — met name een relatief veel grootere hoeveelheid energie voor de spons oplevert — dan bij de spons in donker. Er werden hiervoor enkele aanwijzingen gevonden.

Ten slotte kwam ik tot de overtuiging, dat directe uitvoer van assimilaten (koolhydraten, vetten, eiwitten) uit de levende groene algen in het sponsweefsel zeer waarschijnlijk *volstrekt niet* plaats heeft.

Vraagt men nu vervolgens wat die „symbiotische" verhouding van spons en groene alg, van het standpunt van het nut voor de spons beschouwd, nu eigenlijk wel is, dan kunnen we die vraag feitelijk niet beantwoorden, alvorens het hierboven genoemde probleem van de beteekenis voor de spons der door de algen afgescheiden O_2 een oplossing heeft gevonden:

Is de beteekenis dier O_2 zóó groot als hierboven werd mogelijk geacht, dan moeten we — niettegenstaande het feit, dat de spons de algen voortdurend in grooten getale te gronde richt en verteert, en niettegenstaande alle overige weinig bij een symbiose passende verschijnselen — besluiten, dat de verhouding van spons en groene alg van het standpunt van het nut voor de spons beschouwd toch

werkelijk een symbiose is, al is deze dan ook nog lang niet zoo volkomen als die der lichenen.

Is daarentegen de beteekenis der door de alg afgescheiden O_2 slechts van ondergeschikt belang, dan kunnen we — welke de juiste oorzaak van het afsterven der algen in de sponsweefsels ook moge zijn, of zij is de behoefte van de spons aan voedsel of (en) de „vergiftiging" van de algen door stofwisselingsproducten der spons — dan *moeten* we besluiten, dat, practisch gesproken, die z.g. symbiotische verhouding van spons en alg eigenlijk nog niets anders is dan eenvoudig een *voedingsproces* der spons, of, zoo men wil, een allereerste overgang van een voedingsproces in een symbiose. Dit geldt althans in elk geval steeds voor een spons in donker.

Immers kon ik het volgende vaststellen:

De spons importeert voortdurend groene algen van buiten uit het omgevende water in haar amoebocyten, alwaar die algen dan — het dient uitdrukkelijk vermeld —, slechts als de omstandigheden gunstig zijn, maar voor een deel door de spons gedood en verteerd worden, terwijl de rest der algen dan kan blijven leven, assimileeren en zich voortplanten. (Waarbij zij dan hun in licht gevormde O_2 aan de sponsweefsels afstaan — het *eenige* argument, dat men voor de opvatting van symbiose kan aanvoeren!) Dit gunstige geval is slechts bij in licht groeiende sponzen verwezenlijkt, en dan nog lang niet altijd. Zijn de omstandigheden echter eens wat minder gunstig — hetgeen bij sponzen in donker regel is, en somtijds ook bij die in licht al voorkomt — dan worden alle (eventueel reeds aanwezige en alle) geïmporteerde algen voortdurend en onherroepelijk door de spons te gronde gericht en verteerd.

γ. In plaats van een classiek voorbeeld van symbiose, in den zin van het mutualisme der lichenen, is de vereeniging van spons en alg dus *hoogstens een overgang van een voedingsproces* (der spons) *in een, nog weinig volkomen, symbiose* te noemen.

B. *De beweging van het water door het kanaalstelsel.*

Ik heb een methode gevonden, die het mogelijk maakt *geheel intact normaal levend* sponsweefsel met olie-immersie, vele dagen achtereen, gedurende uren lang te observeeren. Het was met behulp dezer levende microscopische praeparaten, dat ik de wijze van beweging van de flagellen der choanocyten in de trilkamers, dus de eigenlijke oorzaak der waterbeweging in de kanalen, heb kunnen vaststellen, evenals de wijze, waarop de voedsel-deeltjes in de spons

worden opgevangen en de wijze, waarop de defaecatie en excretie tot stand komt. (Hierover aanstonds).

In zake de oorzaak van den waterstroom wordt tegenwoordig algemeen het onderzoek en de theorie van VOSMAER en PEKELHARING [1]) als vrijwel beslissend erkend. Deze zegt: De beweging der flagellen van de choanocyten is onregelmatig, *heen en weer gaand* (als fig. 1*d*), waardoor de waterstroom in de trilkamers niet een regelmatig voortgaande, doch veeleer een *dwarrelende* is. Door die beweging der flagellen wordt de waterdruk aan den binnenwand der trilkamers voortdurend wisselend gehouden, nu eens is hij hooger, dan weer lager dan buiten de trilkamer. Bij verhooging van den druk wordt het wegvloeien van het water door de prosopylae door de als kleppen werkende choanocyten tegen gegaan; bij vermindering van den druk daarentegen zal het water gemakkelijk door deze openingen tusschen de choanocyten de trilkamers binnen stroomen. De spons moet dus water door de toevoer kanalen opzuigen, dat weer door de oscula naar buiten afvloeit.

Ik zelf heb nu, niet alleen aan mijn normaal levende microscopische praeparaten, dus aan choanocyten binnen geheel intacte trilkamers, maar ook aan geïsoleerde choanocyten in pluispraeparaten van levend weefsel, kunnen vaststellen: 1e. Dat de hier beschreven flagelbeweging niet de normale is, doch een abnormale door uitputting veroorzaakt. 2e. Dat de normale beweging geschiedt *volgens een spiraal- of een golflijn*, dus als bij de Flagellaten bv. de Choanoflagellaten, en wel door een zeer snelle opeenvolging van golven van kleine amplitudo, langs het flagel van basis naar top voortgaande; waardoor een waterstroom *recht door de as der flagel-spiraal*, en eveneens van de basis naar den top gericht, ontstaat, terwijl het water terzijde aan de basis toevloeit (fig. 1*a*, 2). Door uitputting ontstaan geheel andere flagelbewegingen, met abnormalen waterstroom, hetgeen zich het best aan eenige afbeeldingen (fig. 1*a—e*), welke direct naar het leven geteekend zijn, laat demonstreeren. De figuur stelt de opvolgende bewegingsstadia voor van het flagel eener geïsoleerde choanocyte, van onmiddellijk na de isolatie (1*a*) af tot den stilstand 20 minuten later (1*e*). Men ziet duidelijk hoe de beweging van het flagel en de waterstroom, welke onmiddellijk na de isolatie (1*a*) nog normaal verliepen, reeds 5 minuten later sterk ontaard zijn (1*c*), om na 15 minuten den vorm aan te nemen, welke door VOSMAER en PEKELHARING is waargenomen: een betrekkelijk traag en onregelmatig heen en

[1]) Versl. en Meded. Kon. Ac. v. Wet. Amsterdam, 26 Maart 1898.
Verhandelingen Kon. Ac. v. Wet. Amsterdam, 2e Sect., VI, 3, 1898.
Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abth., 1898.

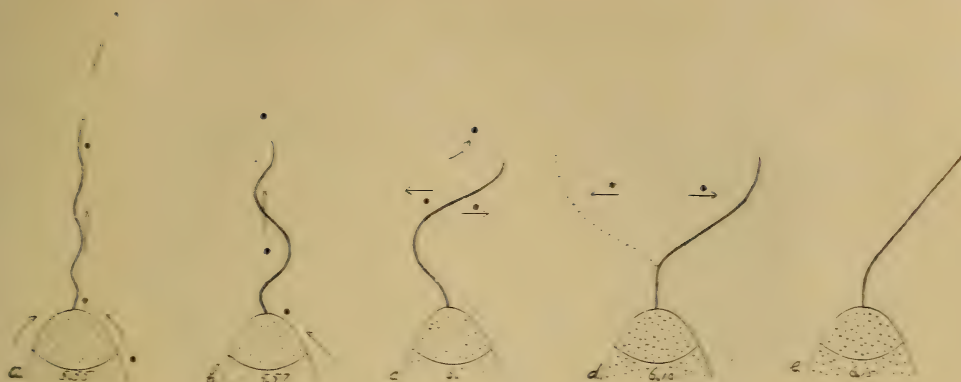


Fig. 1. Opvolgende stadia van beweging van het flagel eener geïsoleerde choanocyte. Het cellichaam hangt nog met eenige andere choanocyten samen, de kraag is ingetrokken. *a* onmiddellijk na isolatie. De pijltjes duiden de richting van den waterstroom, de stippen zwevende deeltjes aan; het tijdstip der observatie is telkens aangegeven. Bij *e* stilstand van 't flagel (voor goed). Vergroot ± 1700 ×.

weer slaan van het flagel *zonder* golven, terwijl het water wordt heen en weer bewogen en *niet* meer weggestuwd. (fig. 1*d*). Weer 5 minuten later en alle beweging is gestaakt, en het flagel gestrekt (1*e*). Zooals ik reeds zeide, heb ik deze zelfde opeenvolging ook aan intacte levende trilkamers waargenomen, wanneer door zeer langdurig experimenteeren de choanocyten in ongunstigen toestand geraakten.

Ik wil nog even vermelden, dat bij de hier afgebeelde geïsoleerde choanocyte (fig. 1) geen kraag te zien was; hij was dus blijkbaar geheel gecontraheerd. Aan de intacte trilkamers evenwel waren de kragen zeer duidelijk als lange cylinders, welke het flagel slechts over een betrekkelijk kort gedeelte aan den top onbedekt lieten, waar te nemen (fig. 2—5).

De geheele waterstrooming in een trilkamer is natuurlijk de resultante van de waterverplaatsingen door elk flagel afzonderlijk veroorzaakt: zij is *snel en regelmatig*, zooals het best door een schematische figuur wordt duidelijk gemaakt (fig. 2). Men ziet, hoe van de prosopylae uit (hier is er slechts 1 aangegeven, er zijn er in een trilkamer 2—5) het water tusschen de cellichamen en de kragen der choanocyten door, snel en regelmatig naar de basis der flagellen (hier eigenlijk de opening der kragen) moet vloeien, om vandaar door de flagelbeweging naar het midden der trilkamer gestuwd te worden, en dan door de apopyle weg te stroomen. Opdat een krachtige vaste stroom door de trilkamer onderhouden kan worden, opdat dus o.a. het water snel en uitsluitend door de prosopylae in, en door de

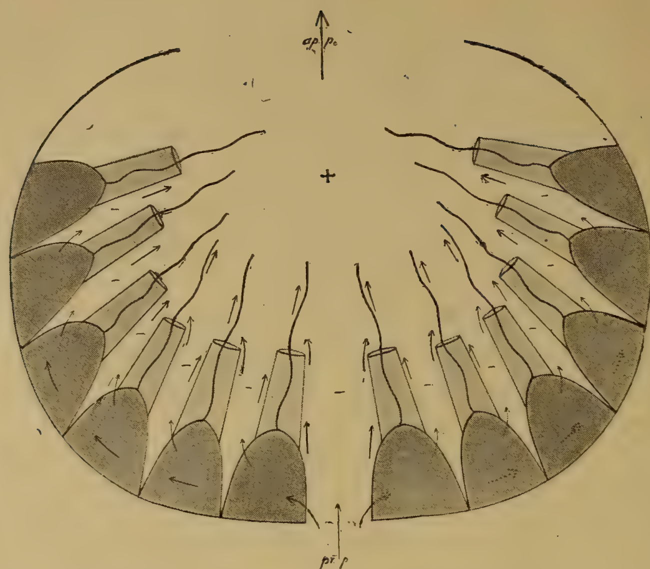


Fig. 2. Schematische voorstelling van den waterstroom binnen een trilkamer. pr. p. = prosopyle, ap. p. = apopyle. De pijltjes duiden de richting van den stroom aan; + en — wijst op den waterdruk.

apopyle uit zal vloeien, moet de bouw der trilkamer aan bepaalde voorwaarden voldoen. Deze voorwaarden hier te bespreken zou mij te ver voeren.

Ook zijn er natuurlijk in het overige gebied van het kanaalstelsel — buiten de trilkamers — nog tal van bijkomstige inrichtingen aangebracht, die de goede watercirculatie helpen bevorderen. Deze zal ik hier echter niet bespreken ; en dit te meer niet, omdat zij reeds door Vosmaer en Pekelharing in extenso zijn behandeld, en mijn resultaten op dat punt niets nieuws geven.

C. *Het opnemen van voedsel.*

Ten nauwste in verband met het vraagstuk der waterbeweging staat dat van het opnemen van voedsel. Ook hier wordt tegenwoordig vrijwel algemeen het standpunt, dat Vosmaer en Pekelharing in hun onderzoek (l.c.) innemen, gehuldigd. Door hun nauwkeurig experiment werd n.l. nog weer nader aangetoond, dat de kraagcellen de voornaamste organen zouden zijn, waardoor in het water zwevende deeltjes in het weefsel van de spons, en wel naar de parenchymcellen, worden overgebracht. Daarnaast achten genoemde onderzoekers opnemen van voedseldeeltjes door cellen uit de kanaalwanden niet uitgesloten, doch in ieder geval bijzaak. Een eenigszins

afwijkend standpunt neemt MINCHIN [1]) in, n.l. dat van METSCHNIKOFF [2]). MINCHIN oordeelt, dat in de eenvoudigste sponsvormen de choanocyten de voornaamste „eating organs" zullen zijn; terwijl, naarmate we sponzen met gecompliceerder kanaalstelsel beschouwen, we deze functie van ingestie meer en meer door de kanaalwand-cellen zullen zien overgenomen, vooral voor voedseldeeltjes te groot om door de kraagcellen te worden bemachtigd. Het spreekt verder van zelf, dat men zich tot nu toe ook de wijze van opvangen van deeltjes door de kraagcellen geheel in overeenstemming dacht met de theorie der waterbeweging, zooals die door VOSMAER en PEKELHARING was opgesteld. Zoo zeggen deze onderzoekers dan ook, dat de flagellen door de dwarrelende beweging, die zij in het water der trilkamers tot stand brengen, er voor zorg dragen, dat de voedseldeeltjes zooveel mogelijk *in* de kragen der choanocyten terecht kunnen komen, waar zij dan door het protoplasma kunnen worden opgenomen.

Waar ik nu aan mijn normaal levende praeparaten een geheel andere wijze van flagel- en waterbeweging, dan beide laatste onderzoekers, binnen de trilkamers als de normale heb kunnen vaststellen, moest natuurlijk de weg, langs welke de choanocyten voedseldeeltjes opnemen, ook een geheel andere blijken. Die deeltjes worden dan ook volstrekt niet binnen in de kragen, maar juist *buiten tusschen* de kragen (vooral aan hun bases) of tusschen de lichamen der choanocyten zelf opgevangen; dus juist op dezelfde wijze als we dat van de Choanoflagellaten kennen. Dat dit noodzakelijkerwijze het geval moet zijn, blijkt dan ook terstond als men fig. 2 beziet, de schematische voorstelling van den waterstroom in een trilkamer als resultante van de stroompjes door elk flagel afzonderlijk voortgebracht. Immers de lichamen en kragen der choanocyten moeten het tusschen hen door circuleerende water als 't ware van alle er in zwevende deeltjes *schoon filtreeren*. Een afbeelding van den weg door de voedseldeeltjes van uit een toevoer-lacune, door de prosopylae, binnen een trilkamer afgelegd vindt men in fig. 3; zij werd naar het leven geteekend — hoewel geschematiseerd wat betreft de choanocytenlaag. Men ziet, dat de deeltjes hier — zooals ook gewoonlijk het geval is — de choanocyten laag voorbij gaan (blijkbaar is deze laag te compact en laten de open ruimten tusschen de cellichamen geen sterke watercirkulatie toe), doch ter hoogte van de basis der kragen onmiddellijk ter zijde afwijken, om dan weldra — nog steeds aan de basis der kragen — vast gehouden te worden.

---

[1]) In LANKESTER's Treatise on Zoology, II, 1900.

[2]) Leçons sur la pathologie comparée de l'inflammation, 1892.

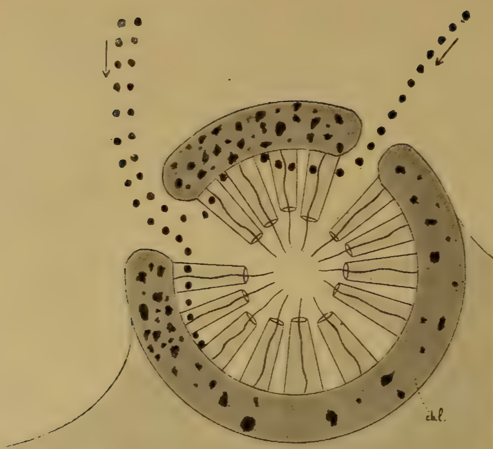


Fig. 3. Het opvangen van (voedsel)deeltjes binnen een trilkamer met 2 prosopylae, nl. aan de basis tusschen de kragen der choanocyten. De weg door de deeltjes afgelegd is met stippen aangeduid. In de choanocyten-laag (ch.l.) zijn de afzonderlijke cellen niet geteekend; zij bevat talrijke opgevangen partikels. (Verg. ± 900 ×).

Ik stelde vast, dat de voedseldeeltjes vervolgens binnen de choanocyten worden opgenomen; om daarna vrij spoedig door deze weer in de mesogloea te worden uitgestooten; een verschijnsel dat ik eveneens heb kunnen waarnemen aan mijn levende praeparaten. Tenslotte belanden de deeltjes in de amoebocyten, welke ze waarschijnlijk uit de mesogloea zullen hebben opgenomen.

Behalve deze wijze van opvangen van — zooals mij bleek bijna uitsluitend kleine — voedseldeeltjes door de choanocyten, heb ik nog een tweede methode tot opvangen van — grovere — partikels, niet binnen de trilkamers, kunnen vaststellen. Dat deze methode bestaan moest, was trouwens van te voren te bepalen. Immers bedraagt de wijdte der ostia aan levende zoetwatersponzen, naar ik kon uitmeten, zelfs wel 63 × 84 μ, terwijl de prosopylae gewoonlijk slechts 3—4 μ meten. Het spreekt dus van zelf, dat tal van partikeltjes met den waterstroom de ostia binnen zullen komen, die te groot zijn om de prosopylae te kunnen passeeren. Deze deeltjes zouden dus alle prosopylae eener spons dreigen blijvend te verstoppen, indien deze niet over middelen beschikte om hen weder te verwijderen.

De spons beschikt dan ook inderdaad over een zeer doeltreffend middel, zooals ik aan mijn levende microscopische praeparaten kon waarnemen. Het is bekend, dat de choanocytenlaag der trilkamers

aan de zijde der toevoer-lacune nog door een dun weefsellaagje wordt bedekt. Ik zelf observeerde nu, dat in dat laagje, dat zich aan levende praeparaten voordoet als een dun (tot ± 3 μ dik), laagje van schijnbaar ongedifferentieerd protoplasma, eenvoudig van de overige wand-bekleeding der toevoer-lacune uit over de trilkamer heen voortgezet, zeer dikwijls voortdurend allerlei partikeltjes — b.v. oliedruppeltjes of door de choanocyten opgevangen voedsel-(karmijn) deeltjes — langzaam door protoplasmastrooming worden voortbewogen, en zoo over aanmerkelijke afstanden (b.v. $^1/_4$ van den buitenomtrek eener trilkamer) verplaatst. (fig. 4). Zoo ziet men b.v., dat



Fig. 4. Halfschematische voorstelling van een trilkamer met het laagje stroomend plasma (pl.l.) tegen de basis der choanocyten aan de zijde der toevoer-lacune gelegên. De choanocytenlaag (ch.l.) is als één geheel geteekend. Zij herbergt talrijke opgevangen karmijndeeltjes. Dergelijke deeltjes worden in het plasmalaagje meegevoerd (1—2—3) naar een verzamelplaats, vanwaar nu en dan een groot (faeces-) conglomeraat wordt uitgestooten. (Vergr. ± 900 ×).

karmijn-deeltjes door die strooming ter zijde van de trilkamer in het parenchym worden weggevoerd (fig. 4). Het spreekt van zelf, dat dit laagje van stroomend plasma de prosopylae onbedekt laat. Komt nu met den waterstroom door de toevoer-lacune een partikel mee, dat te groot is om een prosopyle te kunnen passeeren, dat er dus in blijft steken, dan ziet men de eerste 10 minuten niets gebeuren; doch dàn komt er beweging in, en wordt het deeltje heel langzaam, *buiten* langs de trilkamer — dus tusschen choanocytenlaag en toevoerlacune — *terzijde in het parenchym* weggevoerd. (fig. 5). Dit wordt dus door het meergenoemde laagje van stroomend plasma tot stand gebracht, zoodat de prosopyle weer toegankelijk wordt. Het behoeft geen betoog dat, indien mogelijk, de zoo opgevangen deeltjes ook tot voedsel aan de spons zullen strekken.

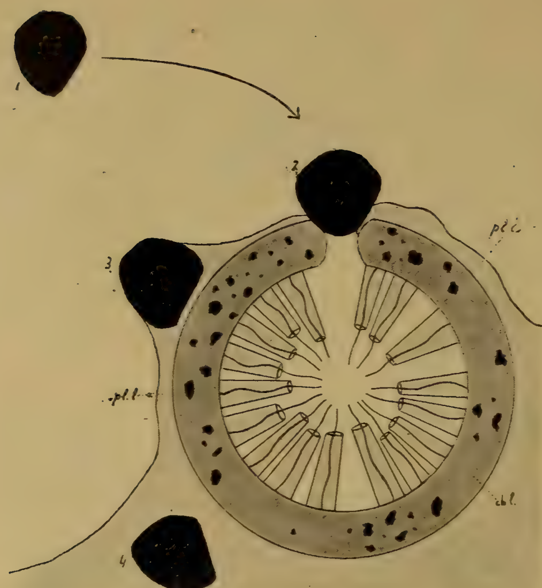


Fig. 5. Het opnemen (2) en ter zijde wegvoeren (3, 4) van een grover (voedsel-)deeltje, dat in de prosopyle is blijven steken (1,2), door het laagje stroomend plasma (pl.l.). In de choanocytenlaag (ch.l.) zijn de afzonderlijke cellen niet geteekend; zij bevat talrijke opgevangen partikels. (Vergr. ± 900 ×).

De zoetwaterspons beschikt dus in elk geval over 2 verschillende methoden van voedsel opvangen (misschien nog wel over meer). Van welke methode het meest gebruik wordt gemaakt, zal naar mijn meening afhangen van de grootte der aanwezige voedseldeeltjes; aangezien het opvangen door de kraagcellen vooral voor kleinere, het opvangen door het plasmalaagje vooral voor grovere deeltjes wordt toegepast.

D. *De defaecatie en excretie.*

Van deze verschijnselen is nog weinig met zekerheid bekend, vooral ook omdat in de literatuur zooveel waarneming en hypothese dooreen gevlochten zijn. MASTERMAN [1]) trof met faeces (karmijn) beladen amoeboide cellen aan, welke cellen op het punt stonden aan het in- of uitwendig sponsoppervlak uitgestooten te worden of reeds uitgestooten waren. MASTERMAN zegt ervan: „We have here an example of a process of intracellular excretion for the removal of waste solids". COTTE [2]) beschrijft defaecatie door de choanocyten en uitstooten van (en door) „cellules sphéruleuses".

[1]) Ann. a. Mag. of Nat. History, Ser. 6 Vol. 13, 1894.

[2]) Bull. scient. d. l. France et d. l. Belgique, T. 38, 1904.

Aan mijn levende praeparaten heb ik kunnen vaststellen, dat er op zeer groote schaal defaecatie — en waarschijnlijk tegelijk tevens excretie van opgeloste stoffen — plaats vindt door middel van *vacuolen* in cellen der kanaalwanden gelegen, terwijl deze cellen zelf in den wand van het kanaal achter blijven (fig. 6 *a*, *b*). Hierbij

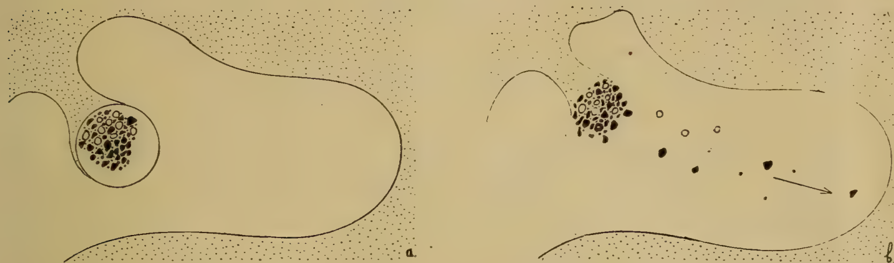


Fig. 6. Defaecatie en excretie door vacuole in kanaalwand gelegen. De cel, waarin zich de vacuole bevond, is niet nader aangegeven. (Vergr. ± 400 ×).

mogen de faeces noodzakelijkerwijs slechts uitsluitend in uitvoerkanalen worden uitgestooten. Ter bereiking van dit doel vertoonen de vacuolen een merkwaardig verschijnsel, dat ik hier echter kortheidshalve niet zal beschrijven. Deze vacuolen kunnen, naar ik meen, overal op willekeurige punten der uitvoerkanaalwanden aangetroffen worden.

Behalve op deze plaatsen van defaecatie treft men ook zeer vaak nog in de onmiddellijke nabijheid van de apopyle der trilkamers bepaalde verzamelplaatsen van faeces aan. Terwijl nu eenerzijds voortdurend, zooals ik boven besprak, nieuwe faeces (karmijn b.v.) door het laagje stroomend plasma, aan de prosopylae-zijde der trilkamer gelegen, naar zulk een verzamelplaats worden toegevoerd (fig. 4 : 1—2—3), kan men anderzijds nu en dan een groot faeces-conglomeraat van die verzamelplaats uit in het afvoerkanaal zien uitstooten. (fig. 4). En bedenkt men nu bovendien, hetgeen ik boven besprak over het opnemen en wegvoeren door dat plasmalaagje van grove partikels, die de prosopylae verstoppen, dan krijgen we hiermede een inzicht in een — hoogst noodzakelijk — zeer snel functioneerend *reinigingssysteem* der spons.

Anatomie. — De Heer WINKLER biedt eene mededeeling aan van den Heer G. P. FRETS: *„Gecompliceerde Mendelistische splitsingsverschijnselen bij de erfelijkheid van den hoofdvorm"*.

(Mede aangeboden door den Heer VAN WIJHE).

In een eerste mededeeling (blz. 367) over dit onderwerp bleek, dat eenige in dezelfde richting werkende factoren, zooals door NILSSON-EHLE voor de erfelijkheidsbeweging van kenmerken van graansoorten uit zijn experimenten is afgeleid en door verdere cultures bewezen, ook in verschillend opzicht de erfelijkheidsbeweging in ons materiaal verklaren kunnen. De uitzonderingen echter, die NILSSON-EHLE zelf vond en die nog bizondere aannamen noodig maken, de verwikkelingen, die ook dierlijk materiaal, zooals b.v. uit de experimenten van DAVENPORT blijkt, leeren kennen en b.v. tot de invoering van de begrippen potentie van erffactoren en omgekeerde dominantie leidden, nopen toe te zien, of dit ook voor ons materiaal het geval is. Daaraan moet echter voorafgaan de overweging of wellicht de moeielijkheden, die onze resultaten voor de zuiver-mendelistische duiding bevatten, uit de vooronderstellingen voortvloeien, die we aan ons onderzoek ten grondslag legden.

We hebben nl. tot dusver nagegaan, of de hoofdvorm, dus de index, de splitsingsregels van MENDEL volgt; het is echter ook mogelijk, dat de hoofdvorm een samengestelde eigenschap is en lengte en breedte apart mendelen (zie blz. 371). Dit willen we nu onderzoeken: de moeielijkheden voor de duiding, b.v. de tegenstrijdigheden van de tabel IV en de tabel V (blz. 376) zouden er door verklaard kunnen worden.

Wanneer de lengte en de breedte apart mendelen, zou door de combinatie van de lengte van den vader met de breedte van de moeder of omgekeerd, een zeer afwijkende hoofdvorm kunnen ontstaan. Het doorzien van de hoofdwaarden in tabel I van de gevallen, waarvan de index reeds in tab. II (blz. 374) vermeld zijn, leert, dat deze zeer eenvoudige mogelijkheid bij de overerving in 't algemeen niet verwerkelijkt wordt.

Er is echter meer. De brachycephale hoofdvorm kan op tweeërlei wijze tot stand komen, n.l. door verkorting en door verbreeding. In het hier behandelde materiaal zijn de meeste hoofden met een

TABEL I. Hoofdwaarden behoorende bij rijen van indices, waarvan één enkele sterk afwijkt.

Familie-nummer	Hoofd-waarden	Vader	Moeder	Kinderen								Tabel-nummer
				Zoons			Dochters					
				1	2	3	1	2	3	4	5	
I	L	19	19	19	18.7	18.5	18	17.3				I
	B	14.5	15.3	15.3	15	15	14.5	14.5				
	Ind	76.3	80.3	80.3	80.2	81.1	80.6	84.3				
III	L	18.8	18.2	19.4	18.5	17	17.2	17.8	17.7	17.2		I
	B	14.4	14.8	15	14.6	14.3	14.4	14.4	13.9	14		
	Ind	76.5	81.5	77.3	79.2	84.1	82.7	80.9	78.6	18.3		
XVII	L	19.8	18.1	19.3	19.7	19.6	18.6	17.3	17.5			I
	B	15.4	14.8	15.2	15.6	15.6	14.5	15.3	14.9			
	Ind	77.8	81.7	78.7	79	79.5	77.7	88.4	84.8			
CLXIV	L	18.8	18.5	19.7			18.7	18.6	17.8	18.2	16.6	I
	B	14.9	14.4	15.1			14.9	14.3	13.5	14.2	13.8	
	Ind	79.2	77.8	76.3			79.7	76.8	75.8	77.8	83.5	
CXCVI	L	19.8	18.3	19.4	16.7		17.5					I
	B	14.8	14.5	14.4	13.7		13.7					
	Ind	74.7	79.5	74.1	82		78.3					
XVI	L		18.5	19.5	20.8		17.9	19	18.8	18.3		II
	B		14.9	16.3	15.3		15	15.8	15.5	15		
	Ind		80.5	83.8	73.5		84	83.5	82.3	82		
CLIV	L						18.7	19.7	18.9	18.3	18.7	II
	B						14.6	14.8	15.1	15.1	15	
	Ind						77.8	75.1	79.6	82.5	79.2	
XXXVII	L	19.4	18.6	18.4	15.3		16.7					III
	B	15	14.3	14.4	12.6		13.3					
	Ind	77.3	76.8	77.9	82.3		79.6					
CCXV	L	19	18.2	18.4			17.4					III
	B	14.8	14.7	14.3			14.9					
	Ind	78.1	81	77.5			85.6					
CXV	L		18.1	18.4	16.6		17.5	18.3	17.3	17		IV
b	B		13.8	14.1	12.9		14.5	13.8	13.8	13.4		
	Ind		76.3	76.8	77.7		83	75.4	79.6	79		

hoogen index korte hoofden; de weinige breede hoofden zijn bovendien groote hoofden. We zullen nu nagaan, of de tweeledige oorsprong van de brachycephalie de verschillen in de tabellen IV en V (blz. 376) verklaren kan. Daarvoor zijn in de tabellen I—IV, behalve de indices, ook de beide hoofdmaten opgenomen. Wanneer er eenige erffactoren voor de lengte en eenige voor de breedte van het hoofd zijn en wanneer de grootere lengte, resp. de grootere breedte min of meer dominant is over de kleinere lengte, resp. de kleinere breedte, dan kan in het eene geval, n.l. wanneer het brachycephale hoofd tegelijk groot is, de brachycephale hoofdvorm dominant zijn over den dolichocephalen in het andere geval, wanneer het brachycephale hoofd klein is, recessief. Dit hangt dus af van de factorensamenstelling van de lengte en van de breedte der beide hoofden, altijd voor zoover deze zich kan doen gelden.

Trachten we een voorloopigen indruk te krijgen over de vraag of lengte en breedte apart mendelen, door het materiaal door te zien, dan blijkt, zooals reeds gezegd, dat dit maar zeer ten deele het geval is. Een groote hoofdlengte van een der ouders zal zich maar zelden met een zeer kleine breedte van den anderen vereenigen, een kleine lengte zelden met een groote breedte. Dit verschijnsel, de correlatie van eigenschappen, is op het gebied van de experimenteele erfelijkheidsleer meermalen ontmoet en voor planten nader ontleed. BATESON en PUNNETT hebben er een mendelistische verklaring van gegeven met behulp van de hypothese van koppeling en terugstooting van factoren. Bij volstrekte koppeling van factoren kan men de beide eigenschappen door één erffactor voorstellen, daar zij geen aparte splitsing vertoonen. Bij relatieve koppeling is er een min of meer groote voorkeur voor bepaalde factorenverbindingen. De koppeling is tot dusver bestudeerd voor twee eigenschapsparen, dus voor de dihybride kruising. Daar men in dit geval vier soorten van gameten aantreft en men onder gewone verhoudingen aanneemt, dat deze in gelijk aantal, — dus als 1 : 1 : 1 : 1 —, gevormd worden, kan bij koppeling de verhouding van het getal gameten door de formule $n : 1 : 1 : n$ worden voorgesteld. Uit de getalverhoudingen van het dihybride schema 9 : 3 : 3 : 1 kan men dan berekenen, hoeveel individuen van iedere combinatie in het experiment verwacht moeten worden. Er is nog een andere koppeling mogelijk, nl. die door de formule $1 : n : n : 1$ kan worden voorgesteld. Men heeft in eenige gevallen gevonden, dat, wanneer een diheterozygoot individu, dus *Aa Bb*, ontstaan is uit kruising van *AABB* en *aabb*, dan een koppeling volgens de formule $n : 1 : 1\ n$ kan voorkomen, en wanneer aan de kruising de individuen *AAbb* een *aaBB* hebben deelgenomen, dat dan voor de factorenkoppeling

TABEL II.

Familie-nummer
III b
LXXIII
LXXXV
CLXVII
CCXXXIV
XVI c
LXXXVII e
CLXXIX f
LXXXVIII
XXII e
LXVI

jgt men
s onder
ond bij
t tweede

eweging
en voor
lgemeen
chappen
breedte
ıgen zal
gameten
: en der
ıderzoek

families,
it. Deze
le eene
chts een
· andere
le vader
ft steeds
V) is dit
die der
ner dan
families
ırm ver-
het, om
gevallen
korte en

ıoet men
ben met
loor uit-
le vorm
moeten
men bij
ersonen
; zijn of
ım. 164
ofd, een
el ziekte

TABEL II. Hoofdwaarden van families, waarvan één der ouders en de meesten der kinderen een hoogen index hebben.

Familie-nummer	Hoofd-waarden	Vader	Moeder	Kinderen									Tabel-nummer
				Zoons			Dochters						
				1	2	3	1	2	3	4	5	6	
III *b*	L	18.7	18.9				18.2	17.3	18.7	17.7 [7]	18.3 [16]	17.1 [4]	
	B	15.4	14.8				15.1	15.1	15.7	15	15.2	14.7	
	Ind	82.4	78.3				83	87.2	83.9	84.7	83	86.1	
LXXIII	L	19.2	18				17.7	17.6	17.7				
	B	14.9	15.4				15	14.8	15.4				
	Ind	77.3	85.3				84.7 [7]	84.1	87.3				
LXXXV	L	19.7	18.3	18.3 [14]	18.8 [16]	17 [18]	18.2	17.8 [5]	18.1 [2]	16.1 [17]			I
	B	14.8	15.5	15.3	14.9	13.5	14.8	14.2	14.3	12.9			
	Ind	75	84.7	83.6	78.9	79.4	81.3	79.2	79	80			
CLXVII	L	20.8	18.3	20.1	18.4		18.6	17.9					I
	B	15.9	16.3	17.2	15.8		15.5	14.2					
	Ind	76.4	89.2	85.8	86.1		83	79.3					
CCXXXIV	L	19.2	18 3	18.4			17.5	17.3 [14]	17.2 [15]				I
	B	15.8	16	15.9			14.8	15	15.3				
	Ind	82.2	87.3	86.3			84.5	86.7	87.9				
XVI *c*	L	19.8	19	17.8	16.7		19.3	17.8	19.1	18.7	17		I
	B	15.4	15.8	15.3	14.1		15.8	15	15.7	15	14.8		
	Ind	77 8	83.5	85.9	84.3		81.6	84.2	82.2	80.2	87		
LXXXVII *e*	L	20	17.3	19.5	17.4 [7]	18.5 [13]	16.8 [7]	17.2 [16]					I
	B	15.1	15.2	15.3	15	15.2	14.2	14.3					
	Ind	75.4	87.8	78.7	86.2	81.9	84.6	83.1					
CLXXIX *f*	L	19.7	17.8	18.0 [10]			17.3 [16]	16.7	16.4 [9]	15.3			I
	B	15.2	15.2	14.5			14.9	13.9	13.3	12.7			
	Ind	77.2	85.2	80.6			85.8	83.2	80.8	83			
LXXXVIII	L	19.8	18.5	18.6			19.1	16.9					III
	B	15.5	15.4	15.5			14.6	14.2					
	Ind	78.3	83.2	83.3			76.4	84					
XXII *e*	L	20.1	18	18.5	18		18.2	16.4					V
	B	15.2	15.2	15	14.6		14.5	13.2					
	Ind	75.6	83.8	81.1	81.1		79.7	80.2					
LXVI	L	18.2	18.3	15.7	14.6		18	17.5	17.9	16.4	17.1		III
	B	16.1	14.8	14.4	13.2		16.2	15.2	15.4	15.1	14.7		
	Ind	88.5	81.1	91.4	89.5		90	86.9	86	92	85.8		

hooger
dien g
sprong
(blz. 3
de ind
erffact
zijn e
of me
breedt
hoofd
over c
cephal
samen
altijd
Trac
of ler
zien, d
is. Een
een ze
zelden
eigens
meerm
PUNNE
behulp
Bij vol
door é
Bij rel
bepaal
voor t
men
gewon
als 1 :
van he
Uit d
men
het e
koppe
voorge
een d
van A
kan v
een a

TABEL

Familie-nummer
X
X'
CLXX:
X(
XX

*) Z

jgt men
s onder
ond bij
t tweede

eweging
en voor
lgemeen
chappen
breedte
ıgen zal
gameten
; en der
ıderzoek

families,
it. Deze
de eene
chts een
· andere
le vader
ft steeds
V) is dit
die der
ner dan
families
ırm ver-
het, om
gevallen
korte en

ıoet men
ben met
loor uit-
le vorm
moeten
men bij
ɔersonen
; zijn of
am. 164
ofd, een
el ziekte

TABEL III. Hoofdwaarden van families waarvan één der ouders een hoogen index heeft, terwijl van de kinderen slechts een enkel een hoogen index heeft.

Familie-nummer	Hoofd-waarden	Vader	Moeder	Kinderen													Tabel-nummer
				Zoons						Dochters							
				1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	
XIX	L	19	17.8	19.2	18.7					18.1	17.3	17.8	18				I
	B	14.9	15	14.9	14.8					14.4	14.1	13.8	14.2				
	Ind	78.5	84.2	77.6	79.4					79.8	80.5	77.5	78.5				
XVII *a*	L	19.3	17.4	19.8	19.5	19.7				18.8	17.6						I
	B	15	14.8	15	14.8	15				14.2	13.9						
	Ind	76.7	84.7	76.6	76	76.2				75.5	78.8						
VII	L		17.4	20	18.9					18.8							II
	B		14.6	14.9	15.1					14.4							
	Ind		84.2	74.5	79.9					76.7							
CLXXXII *d*	L	19.3	17.5	19.3	19					18.4	18.5			zu	17.6		I
	B	15	14.9	15.7	15					14.7	15.1			van	14.9		
	Ind	77.5	85.2	81.3	78.9					79.8	81.3			m	84.5		
XCVI	L		17.5	18.1						18.6							II
	B		14.8	14.3						14.5							
	Ind		84.6	79						77.7							
III *e*	L	17.8	17.7	18.8	18.3	17	17.6	16.2	16.8	16 *)	17.3	17.3	17	16	16.6		III
	B	14.7	15.2	14.9	14.8	14.7	13.8	13.8	13.1	12.8	14.1	14	14.3	14.2	14		
	Ind	83	86	79.1	81	86.1	78.5	85.2	78.2	80	81.8	80.8	84.5	86.5	84.2		
XVI *b*	L	19.7	17.9	19.2	18.7	18.3	18.2	18.2		18.3	18.2	18.1	18.2	17.3	17.4	17	III
	B	15.5	15	15	15.1	14.5	15.2	14.7		14.7	14.5	14.4	14.5	14.2	14.2	14.2	
	Ind	78.7	84	77.9	80.7	79.7	83.4	80.7		80	79.7	79.5	79.7	81.8	81.6	83.2	
XXXIV *c*	L	20.7	18	17.4	13.6					17.9	16.8						III
	B	15.6	14.9	13.1	11.6					13.7	12.8						
	Ind	75.3	83	75.5	85.2					76.8	76.3						
XII	L	19.6	17.9	18.9						17.7	18	17.8	17.9				I
	B	15.6	14.7	15.3						14.4	14.3	13.9	14.1				
	Ind	79.6	82.1	80.8						81.4	79.2	78.1	78.4				

*) Zoon, dus 7 zoons en 5 dochters.

hooge
dien
sprong
(blz.
de inc
erffact
zijn e
of me
breedt
hoofd
over
cephal
samen
altijd
Tra
of le
zien, c
is. Ee
een ze
zelden
eigens
meern
PUNNE
behulp
Bij vol
door
Bij re
bepaa
voor
men
gewor
als 1
van he
Uit d
men
het e
koppe
voorg
een c
van *A*
kan
een *a*

de formule $1:n:n:1$ kan gelden. In beide gevallen krijgt men dan uit paring van uiterlijk dezelfde individuen (*Aa Bb*'s onder elkaar) verschillende groepen van nakomelingen. BAUR vond bij rassen van Antirrhinum in het eerste geval koppeling, in het tweede geval gewone splitsing.

Het is heel wel mogelijk, dat ook bij de erfelijkheidsbeweging van den hoofdvorm, koppeling van factoren voor de lengte en voor de breedte voorkomt. Dat wil dus zeggen, dat men in het algemeen den hoofdvorm als één enkele reeks van mendelende eigenschappen kan opvatten (omdat de factoren voor de lengte en voor de breedte gekoppeld zijn), doch, dat men in enkele gevallen afwijkingen zal ontmoeten, die het gevolg zijn van het samentreffen van gameten van de zeer zeldzame niet-gekoppelde factoren der lengte en der breedte. Met deze overweging zullen we bij het verder onderzoek der tabellen rekening houden.

Tabel I en tab. II (blz. 374) bevatten voorbeelden van families, waarvan één enkel lid een sterk afwijkenden hoofdvorm bezit. Deze afwijkende hoofdvorm is bijna steeds brachycephaal, (de eene maal, fam. XVI, dat de afwijking dolichocephaal is, is slechts een der ouders bekend; de groote lengte van de hoofden der andere familieleden, maakt het waarschijnlijk, dat ook de onbekende vader een groot hoofd heeft gehad), en deze brachycephalie heeft steeds betrekking op een kort hoofd. Slechts in één geval (CLXIV) is dit niet zoo; toch overschrijdt ook daar de hoofdbreedte niet die der andere familieleden en is de lengte (18.3) belangrijk kleiner dan van de andere (18.7—19.7). Juister dan te zeggen, dat in de families van tabel II (blz. 374) een enkele brachycephale hoofdvorm verschijnt, wat op recessiviteit van brachycephalie wijst, is het, om hierbij te onderscheiden, dat de brachycephalie in deze gevallen (tab. I) aan een zeer kort hoofd gebonden is en dat het korte en kleine hoofd recessief is ten opzichte van het groote.

Bij het voorkomen van op zichzelf staande afwijkingen moet men ook aan toevallige oorzaken denken. Men kan te doen hebben met een niet-erfelijke variatie, dus een modifikatie. Ook kan door uitwendige omstandigheden, ziekte of trauma, een afwijkende vorm ontstaan. Ook zal men bij geheel onverwacht resultaat, moeten denken aan de grove proeffout door het analogon van wat men bij planten vicinisme noemt. De eerste oorzaak kan voor de personen van tab. I niet direct worden nagegaan, daar zij nog jong zijn of niet verder bekend. Wat de tweede oorzaak betreft, van fam. 164 is d_5 met den afwijkenden index 83.5 en kort, klein hoofd, een nog al achterlijk meisje, dat in de eerste levensjaren veel ziekte

heeft door gemaakt, lang in het kinderziekenhuis wegens zwak beenstelsel behandeld is. Het kind leerde eerst zeer laat loopen. Van tabel I (blz. 372) is d_2 fam. 90 een meisje van 4 à 5 jaar, dat een eenigszins misvormd hoofdje heeft, tengevolge van moeielijke partus.

Gaan we nu verder na, of de onderscheiding bij den brachycephalen hoofdvorm van het groote en breede hoofd en het korte en kleine hoofd ook de tegenstrijdigheid van de gegevens der tabellen IV en V kan oplossen. Daarvoor moeten we dus de tabellen II—IV beschouwen. Het blijkt dan, dat de families van tab. II, waar dus een der ouders en de meeste der kinderen een hoogen index hebben, de ouder met den hoogen index steeds een groot hoofd heeft. Alleen geval 87*e* (in mindere mate geval 179*b*) wijkt hiervan af. Wellicht, dat in fam. 87*e* de vader, van wiens moeder een zuster kort- en kleinhoofdig is (*L* 17.8, *B* 15.2, *Ind* 85.3) mogelijk maakt, dat onder de kinderen drie korthoofden zijn (vgl. beneden de verklaring voor fam. 3*e*).

De tabellen III en IV bevatten de families van tab. V (blz. 377). In de gevallen van tab. III heeft de ouder, die den hoogen index heeft, steeds een kort klein hoofd, geen of slechts een enkel der individuen heeft hier een hoogen index. Van belang is ook fam. IIIe. De beide ouders zijn brachycephaal en hebben een kort hoofd. Op grond van onze aannamen moeten er dus veel kleine en korte hoofden onder de kinderen zijn. Van de twaalf kinderen overschrijdt van de twee oudste zoons de hoofdlengte die van de ouders; vijf kinderen hebben een zeer hoogen index en kort hoofd, vier andere zijn nog brachycephaal, slechts drie zijn er mesocephaal, waarvan er twee een klein, smal hoofd hebben (hierbij moet er mee worden rekening gehouden, dat de meeste kinderen nog jong zijn). Deze gegevens bevestigen dus vrij goed, dat het korte kleine hoofd recessief is, wanneer daarbij nl. wordt aangenomen, dat er eenige factoren voor de lengte en voor de breedte zijn, dat de factoren voor grootere lengte, resp. grootere breedte, min of meer dominant zijn over die voor kleinere lengte en kleinere breedte, terwijl er koppeling is tusschen de factoren voor lengte en breedte. Ook van Fam. 113 hebben beide ouders korte hoofden en hoogen index, de beide kinderen zijn brachycephaal (84 en 89) en korthoofdig.

Van de families van tabel IV, die ook op tabel V (blz. 377) voorkomen, heeft de brachycephalie van een der ouders betrekking op een vrij groot en breed hoofd. Van het eerste geval, familie XI, is echter de dolichocephalie van de moeder gebonden aan een klein smal hoofd. Bij de gevallen van tabel III heeft de dolichocephale ouder steeds een groot hoofd. De kleine hoofdmaten, vooral de

kleine breedte, kunnen m. i. de betrekkelijk lage waarden van de indices der kinderen verklaren. Dit geldt misschien ook voor fam. 147 en fam. 130. Ook hier is de vader brachycephaal en heeft een groot en breed hoofd, terwijl de moeder mesocephaal is en een klein hoofd heeft. Een mooi geval is fam. 147 met 9 zoons en 2 dochters. Ook dit geval kan als voorbeeld van het erfelijkheidstype van NILSSON-EHLE met meerdere of mindere dominantie der groote lengten en groote breedten en koppeling worden opgevat. Van één zoon overschrijdt de index die van den vader, één komt er mee overeen, één is iets lager; een dochter heeft een intermediairen index, terwijl van de andere kinderen de index weinig van dien van de moeder verschilt en twee hem een weinig overschrijden.

De families 179*c*, 195 en 32*f* vertoonen alle een geringen graad van dominantie; men zou deze ook nog wel tot tabel II kunnen rekenen; 179*c* en 195 ook tot tabel VII (zie blz. 378).

Moeielijkheden voor de duiding geven ten slotte voornl. de families 68 en 76. De vaders hebben in deze gevallen een nogal lagen index en een groot hoofd, de moeders een hoogen index en een vrij groot en breed hoofd. In het eerste geval hebben alle vier kinderen denzelfden of een lageren index dan de vader, in het tweede geval hebben twee der drie kinderen een iets lageren index dan de vader en een een intermediairen index. Deze twee families onttrekken zich aan de hier beproefde duiding (vgl. blz. 955).

De reeds vermelde fam. 147 van tab. IV vertoont een verschijnsel, dat ook bij andere families min of meer tot uiting komt. We hebben hier te doen met ouders met uiteenloopende indices (85 en 79); van de elf kinderen hebben drie zoons een index ongeveer gelijk aan die van den vader, terwijl van de acht overige kinderen de index met die van de moeder overeenkomt (78—81.8). Oogenschijnlijk is hier overeenkomst met de mutatiekruisingen van DE VRIES[1]): splitsing in F_1 en eenvoudige herhaling van de eigenschappen der ouders. Daar door de factorencombinatie, zooals we boven aangaven, deze kruising ook nog te verklaren is en ook de formule $DR \times RR = = DR + RR$, waarbij dus in dit geval de vader als DR en de moeder als RR opgevat wordt, toepasselijk is en er ook bij meer gecompliceerde gevallen een dergelijk resultaat verkregen is, dat mendelistisch geduid is (PEARL), zullen we voorloopig deze kruising als niet in strijd met de splitsingsregels van MENDEL opvatten.

Over de erfelijkheid van het korte, kleine hoofd is nog iets naders

---

1) HUGO DE VRIES. Die Mutationstheorie II en Gruppenweise Artbildung 1913. S. 109.

te zeggen. Bij fam. 17 (tab. I) verschijnen plotseling twee korthoofdigen onder de kinderen; ook de zuster van de moeder is korthoofdig (*L* 17.4, *B* 14.8, *Ind* 84.7). Ook van verschillende families van tab. II, waar een van de ouders een groot en breed hoofd heeft, hebben vaak meerdere kinderen een kort en klein hoofd. Zoo zijn van 3*b* drie kinderen korthoofdig, ook van fam. 73, van fam. 234 en van fam. 87*e*; van fam. 16*c* zijn vier kinderen korthoofdig. Bij het doorzien der nog niet gepubliceerde tabellen treft hetzelfde. Dit in groepjes verschijnen van het korte, kleine hoofd wijst op zijn zelfstandige beteekenis voor de erfelijkheid. Er moet een aparte reden zijn, om het te doen verschijnen: we hebben te doen met een nieuwe splitsing. Zooals bij de verschillende muizenrassen van Cuénot, Durham e.a., de kruising van de grijze muis met de albino muis, behalve ook grijze en albino muizen ook zwarte geeft, zoo verschijnt ook hier bij kruising van twee hoofdvormen onder de kinderen een derde type. Dit verschijnsel: het verdekt bevatten van een factor, die zich eerst bij een bepaalde kruising kan laten gelden is door Bateson epistasie genoemd. We kunnen aannemen, dat voor het tot stand komen van het korte, kleine hoofd het samentreffen van twee factoren noodig is; wanneer het groote en breede hoofd een dezer factoren bezit, dan kan bij kruising deze factor zich met den anderen factor voor het kleine hoofd verbinden en dezen hoofdvorm tot stand brengen. Interessant voor deze opvatting is ook de kruising 124 van ons materiaal. De moeder heeft een kort en klein hoofd en heeft een hoogen index (86.9), de vader is brachycephaal (82.2) heeft een niet groot hoofd; van deze familie hebben de zes kinderen alle korte en kleine hoofden met hooge indices (81, 85, 86.5, 87.5, 88, 86.5). Dit geval is een analogon van de kruising albino $\times$ zwart = alle zwart. Ik meen niet, dat mijn materiaal de hier gegeven opvatting reeds bewijzen kan, doch het is reeds van belang, dat we een in 't oogvallend verschijnsel tot een goed onderzochten splitsingsvorm kunnen terug brengen.

Ook het geslacht oefent op den hoofdvorm stellig invloed. Dit blijkt al uit de krommen (Fig. 2, 3 en 6, blz. 370). Het heele materiaal wijst ook duidelijk uit, dat de hoofden van vrouwen kleiner zijn dan van mannen. Het treft, hoe zelden het groote hoofd van de moeder onder de kinderen terugkeert. Er moet dus aan bijzondere voorwaarden voldaan zijn, wil de groote hoofdvorm bij de vrouw optreden; er is een voorkeur voor het kleine en korte hoofd bij de vrouw. Ik herinner hier aan de onderzoekingen van Pearl, Morgan e.a. over geslachtsgebonden (geslachtscorrelate) erfelijkheid, doch stel het onderzoek van het materiaal ten opzichte

van dit verschijnsel tot later als over omvangrijker materiaal beschikt wordt, uit.

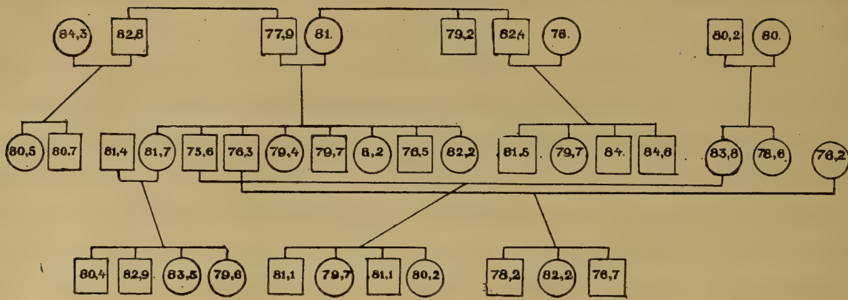
Bij de toetsing van ons materiaal aan de mendelistische ervaring moeten we ten slotte nog andere complicaties in overweging nemen. Zoo kent men een versterkings- en verzwakkingsfactor, ook een omvormingsfactor. NILSSON-EHLE heeft bij zijn proeven, wanneer de getalverhoudingen in verschillende generaties niet de aanname van verschillende in denzelfden zin werkende factoren mogelijk maakte, aangenomen, dat het samenkomen van de factoren, die onderzocht werden met andere, die niet in het onderzoek betrokken waren, door deze verschillend beinvloed worden. Voor ons materiaal beteekent dit b.v. de mogelijkheid, dat de hoofdvorm niet dezelfde beteekenis voor de erfelijkheid heeft (behoeft te hebben) bij verschillende rassen. Dolichocephalie b.v. te zamen voorkomend met blauwe oogen en groote lichaamslengte zou zich anders kunnen verhouden dan dolichocephalie en b.v. bruine oogen. Het is zeer wel mogelijk, dat deze beïnvloeding er is. BEAN heeft er ook n.a.v. het onderzoek van haartypen op gewezen.[1]) Het begrip potentie van erffactoren (DAVENPORT, GOLDSCHMIDT) verdraagt zich slecht met den geest van het Mendelisme, past veel meer bij de vroegere opvattingen over erfelijkheid, toen men van erfkracht sprak. Wanneer men de familiegegevens doorziet, (vergelijk de stamboomen Fig. 1 en ook Fig. 7 blz. 380) ontmoet men wel een enkele familie, bij wie men de brachycephalie, resp. de dolichocephalie sterk ziet overwegen. Voorbeelden zijn de fam. 3 en 34 (zie de stamboomen pag. 380). Wij hebben hare erfelijkheidsbeweging op mendelistischen grondslag verklaard (p. 379), door de aanname van gunstige factorencombinaties. Dit is vooral goed mogelijk voor fam. 34. Voor fam. 3 is het zeker opvallend, hoezeer daar, in 't bizonder in de fam. 3*c*, de brachycephalie onder de kleinkinderen overheerscht (waarden van 85—95). In plaats van grootere potentie der erffactoren, zou men hier ook een aparten versterkingsfactor kunnen aannemen.

Als samenvatting en tot slot stellen we voorop, dat in ons materiaal de groote lijn van het mendelisme te herkennen is. Er zijn duidelijke aanwijzingen van splitsing en van zelfstandigheid van erffactoren. Wat den aard en het aantal van de erffactoren betreft, zijn de splitsingverschijnselen te samengesteld, om voor hun verklaring met het aannemen van één paar erffactoren (brachycephalie-dolichocephalie) te kunnen volstaan. Ook één paar erffactoren voor de lengte en één

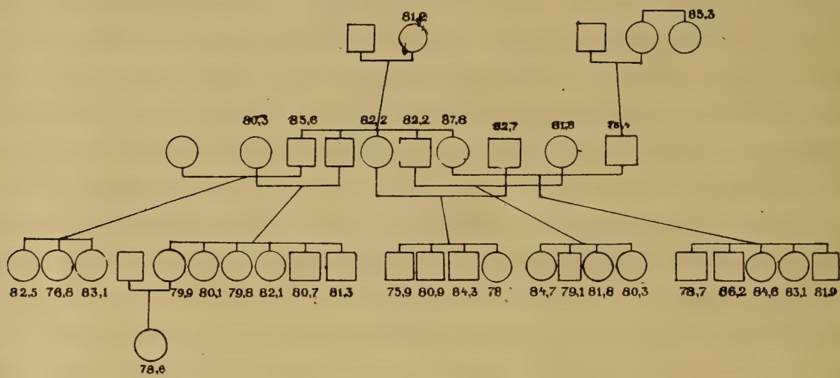
---

[1]) R. B. BEAN, Heredity of hairform among the Filipinos. American Naturalist, Vol. 45, p. 528.

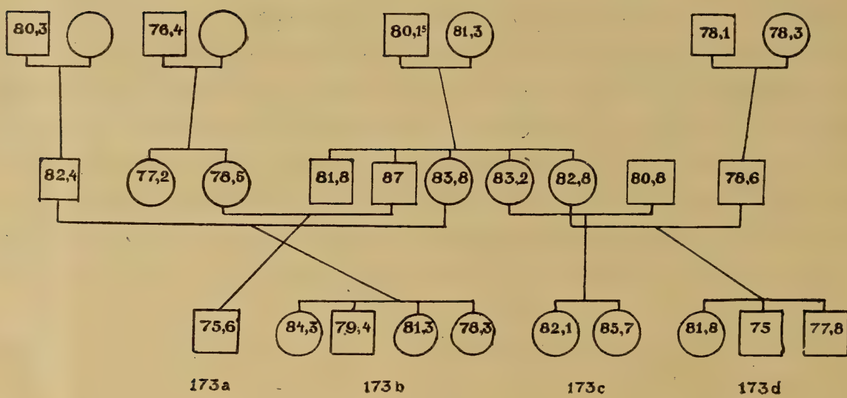
Fam. 22 (38 leden).



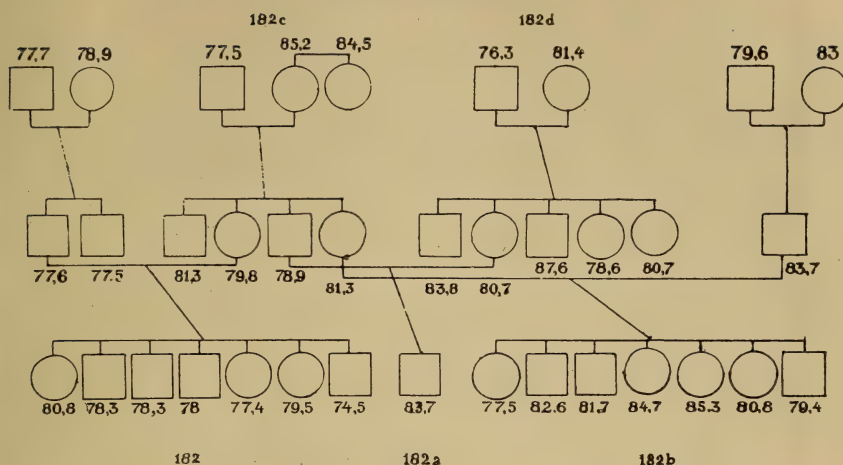
Fam. 137 (33 leden).



Fam. 173 (26 leden).



Fam. 182 (34 leden).



paar voor de breedte, die onafhankelijk van elkaar splitsen, zijn onvoldoende voor de duiding. We hebben daarom de gegevens getoetst aan het erfelijkheidsschema van Nilsson-Ehle, waarbij eenige in gelijken zin werkende factoren worden aangenomen. Ook hier zijn twee mogelijkheden, n.l. eenige factoren voor den hoofdvorm, of eenige factoren voor de lengte en voor de breedte van het hoofd. We hebben de laatste mogelijkheid aangenomen met nog de bijvoeging, dat de factoren voor lengte en breedte gekoppeld zijn; er is dus een voorkeur voor bepaalde factorenverbindingen. Ook is er eenige dominantie van de groote over de kleine afmetingen. Het korte, kleine hoofd toont duidelijk recessiviteit, is bovendien hypostatisch ten opzichte van het groote, breede hoofd.

Bij het voorkomen van verschillend verhouden in verschillende gevallen van dezelfde indices, ook als zij betrekking hebben op dezelfde maten, moet steeds in het oog gehouden worden, dat een bepaalde waarde de uitdrukking is van modifikatie (niet-erfelijke variatie), van uitwendige beïnvloeding (ziekte en trauma), van heterozygotie, van factorencombinatie en van splitsingscomplicaties. Het verschillend erfelijk verhouden van dezelfde indices pleit juist voor splitsing.

De resultaten van dit onderzoek zijn minder een slotsom dan een leiddraad voor verdere onderzoekingen, waarbij dit materiaal zal worden vervolledigd en uitgebreid.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan: Meded. N°. 153*a* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM en H. KAMERLINGH ONNES. *„De soortelijke warmte bij lage temperaturen.* IV. *Metingen betreffende de soortelijke warmte van vloeibare waterstof. Voorloopige uitkomsten betreffende de soortelijke warmte van vaste waterstof en betreffende de smeltwarmte van waterstof.”*

(Aangeboden in de vergadering van 24 Juni 1916).

§ 1. Na de metingen betreffende de soortelijke warmte van vaste en vloeibare stikstof (Meded. N°. 149*a*, Jan. 1916) werden metingen betreffende vloeibare en vaste waterstof ondernomen. Zij geschiedden met de toestellen, welke in Meded. N°. 149*a* zijn beschreven.

Ten einde ook bij de proeven, bij welke de calorimeter omgeven was door vaste waterstof, een zooveel mogelijk uniforme temperatuur te verkrijgen, is het calorimeterglas bij de drie laatste seriën van metingen omgeven door een cylinder van koper, welke boven door bladtin werd afgedekt.[1]) Daar de cryostaat geen voldoende ruimte bood voor den koperen cylinder en den roerder beide, werd de laatste hierbij weggenomen.

Bij de metingen van 23 Oct. (tabel II) en van 3 Nov. (tabel I) is, naar later bleek, eene storing opgetreden in het meten van de spanning van den stookstroom aan de uiteinden van den constantaandraad van de stook-meetkern.[2]) Het aantal toegevoerde joules is voor die metingen berekend uit de stroomsterkte en den weerstand van den stookdraad. Deze weerstand, waaronder die van de toeleidingsdraden van platina, die tot buiten het calorimeterglas reiken,

---

[1]) Vergl. p. 960 noot 1.

[2]) Ten behoeve van nauwkeurige metingen van de s. w. van metalen en metaallegeeringen (b.v. van nikkel en koper in verband met de magnetische eigenschappen dezer legeeringen, vergel. Suppl. No. 36 *c*, April 1914, p. 1401 noot 1) is een nieuwe stook-meetkern geconstrueerd, in welke, teneinde vrij te zijn van de veranderingen die de thermometer-draad ondergaat wanneer deze in emaillak ligt opgesloten, de thermometerdraad vrij in eene met gas gevulde ruimte hangt.

Fig. 1 stelt deze stook-meetkern voor. *Au* is de spiraalvormig gewonden draad van zoo zuiver mogelijk goud, diameter van den draad 0.05 m.m., weerstand bij

begrepen is, is iets verschillend naarmate het vacuum in het calorimeterglas meer of minder hoog is, wegens het verschil in de temperatuur, die de toeleidingsdraden bij het stoken aannemen. Deze verschillen in den weerstand van den stookdraad bedroegen in de gevallen, in welke die weerstand uit spanning en stroomsterkte gedurende het stoken kon afgeleid worden, hoogstens 0,9 °/₀. Zij vallen binnen den graad van nauwkeurigheid, die bij deze metingen bereikt kon worden [1]).

§ 2. *Soortelijke warmte van vloeibare waterstof.* De correctie, die moest aangebracht worden wegens de verdamping van waterstof tijdens de calorimetrische proef, is betrekkelijk grooter dan zij was bij stikstof (Meded. N°. 149*a* § 5). Zij bedroeg hoogstens 4.5 °/₀ van de toegevoerde warmte.

De uitkomsten zijn vereenigd in tabel I en voorgesteld in fig. 2. In fig. 2 zijn ook opgenomen (door △△ aangeduid) de uitkomsten van de metingen van EUCKEN [2]) betreffende de s. w. van vloeibare waterstof tusschen 17.3 en 21.2° K. Onze uitkomsten, die zich tot lagere temperaturen uitstrekken, komen bij deze hoogere temperaturen binnen den nauwkeurigheidsgraad der metingen met die van EUCKEN overeen.

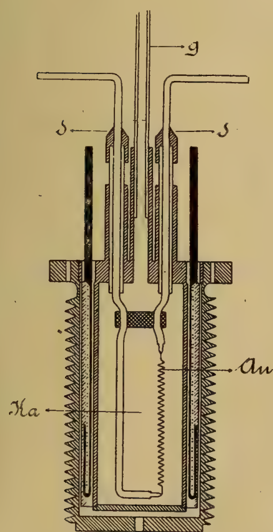


Fig. 1.

kamertemperatuur 1,2 Ω. De goud-spiraal is opgehangen tusschen twee toeleidingsdraden van goud (1 m.m.), die door glazen buisjes geïsoleerd door het deksel van de koperen kamer *Ka* naar buiten treden. Zij zijn gesoldeerd in koperen dopjes *d*, die de kamer *Ka* gasdicht afsluiten. De glazen buis *g* dient voor het vullen van de kamer *Ka* met gas (H_2 of He). Om de kamer werd een constantaandraad met platina toeleidingsdraden gewikkeld op geheel dezelfde wijze als beschreven in Meded. No. 143 § 2, waarnaar verwezen zij. Bij afzonderlijke proeven werd geconstateerd dat bij de temperatuur van vloeibare waterstof de weerstand van een spiraal van denzelfden gouddraad, opgehangen in een met waterstof (in gastoestand) gevulde kamer, kon gemeten worden met een stroom van 35 m. A., zonder dat door de Joule-warmte de temperatuur van den gouddraad meer dan 0.01 graad boven die van het bad steeg.

De weerstand van den gouddraad, die na het spiraliseeren tot 300° C. is verhit, verkrijgt eerst constante waarden, nadat hij verscheidene (b.v. 5 of meer) malen in vloeibare lucht is afgekoeld en weer op kamertemperatuur gebracht.

[1]) Wij betuigen wederom onzen hartelijken dank aan den Heer J. M. BURGERS voor zijne hulp bij de temperatuurmetingen.

[2]) A. EUCKEN, Verh. d. physik. Ges. 1916, p. 4.

TABEL I.

Soortelijke warmte van vloeibare waterstof.								
No.		Hoeveelheid waterstof in gr.	Gemidd. temp.	Temp.verhooging	Warmtecap. van waterst. + fleschje en kern K_{III} in Joules/graad K.	Warmtecap. van fleschje + kern in Joules/graad K.	Soortel. warmte waterstof in cal.$_{15}$/graad K.	Atoomwarmte in cal.$_{15}$/graad K.
12 Febr. '16		2.89	16.03^{5}	2.64	24.06	1.48	1.87	1.88
12 April	VI	3.17	15.81	0.54	23.98	1.43	1.70	1.71
	VII	„	16.80	0.50	26.05	1.63	1.84	1.85^{5}
11 Mei	II	3.52	14.71	0.54	25.84	1.22	1.67	1.68
	III	„	15.38	0.51	27.58	1.34^{5}	1.78	1.79
3 Nov.[1]	I	3.50	14.82^{5}	1.24	26.73	1.24	1.74	1.75
	II	„	16.30	1.12	28.69	1.53	1.85	1.87
	III	„	17.63	1.04^{5}	30.97	1.81	1.99	2.00
	IV	„	18.67	0.61	32.54	2.06	2 08	2.09
	V	„	19.41	0.58	34.24	2.26	2.18	2 20
	VI	„	20.11	0.56	35.30	2.45	2.24	2.26
11 Sept. '17[1]	II	3.51	15.24^{5}	1.01	28.28	1.33	1.84	1.82
	III	„	16.37	0.95	29.49	1.54	1.90	1.89
	IV	„	17.37^{5}	0.92	30.98	1.75	1.99	1.98
	V	„	19.07	0.58	34.07	2.17	2.17	2.16

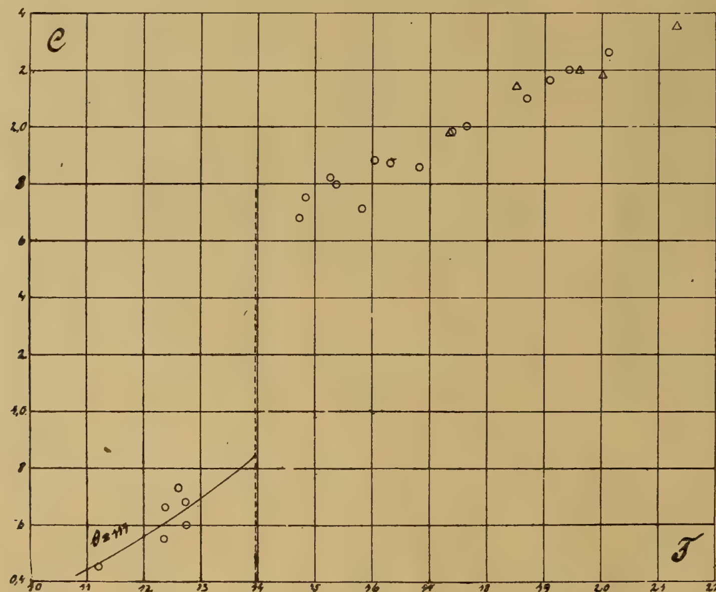


Fig. 2.

[1]) Deze reeksen van metingen, die verricht zijn nadat deze mededeeling aan de Academie was aangeboden, zijn hier tevens opgenomen.

Laagste transport in K.G. per secunde r	Jaarlijksche hoeveelh. water, langs plaats van waarneming stroomend in M3 g g	Gesteenten in stroomgebied. Opmerkingen. h h	Jaar
0135 . n.m	± 2.6 × 10^8.	Andesieten etc. Plaats van Waarneming: Katoelampa.	1. XI. 1912— 31. X. 1913.
.0837 III. n.	± 5.6 × 10^8.	Half mergels etc., half vulcanische gesteenten. Pl. v. W.: Soengapan.	13. VI. 1915— 12. VI. 1916.
.048 VIII.	× 10^9—3 × 10^9.	Bijna uitsluitend Andesieten etc. Pl. v. W.: Rentang.	?
.0098 X. n.	± 4.4 × 10^8.	Meest Andesieten etc.; iets mergels. Pl. v. W.: Tipar.	21. II. 1914— 20. II. 1915.
.35 X. v.m	± 9.4 × 10^9.	Bijna alle formaties van Java. Pl. v. W.: Mandirantjan.	21. II. 1914— 20. II. 1915.
.0198 V.	0.6—0.8 × 10^8.	Meest mergels; iets vulcanische gesteenten. Pl. v. W.: Kali Kajen.	23. II. 1913— 31. I. 1914.
.00056 . IX.	0.8—1 × 10^8.	Mergels en vulcanische gesteenten. Pl. v. W.: Sapen.	12. II. 1913— 31. I. 1914.
.003 II. v.m	6—10 × 10^8.	Mergels, kalksteenen, quartair. Pl. v. W.: Kalang Losari.	?
.51 . X.	± 6.5 × 10^9.	Bijna uitsluitend vulcanische gesteenten. Pl. v. W.: Modjokerto (Lengkong).	1914.
206	> 1.9 × 10^8.	Vulcanische gesteenten. Pl. v. W.: Lewoeng.	8. III. 1915— 7. III. 1916.

	Opgeloste stoffen in Milligram per Liter											
	Januari	Februari	Maart	April	Mei	Juni	Juli	Augustus	September	October	November	December
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
TJILIWONG	71.2			65.2	78.0	79.2	74.3	72.6				
TJILAMAJA		121			134	134	161		176	186		141
TJIMANOEK		131.6	118.8	125.0		149.0	165.0	187.0		117.0		
TADJOEM			85.2			119.6	95.2	91.8			98.2	111.4
SERAJOE	115.6	108.0				128.4	140.8	140.2			135.4	118.6
PENGARON		247.6		205.4			245.4	253 6		241.6		
DJRAGOENG. . . .		303		244			317	342		303		
LOESI			198				411		620			264
BRANTAS		184	195			212	243	243				
BANJOEPOETIH . .		469		652		578			539	572		

	Hoogste slibcijfer in mgr. per Liter	Laagste slibcijfer in mgr. per Liter	Hoogste debiet in M^3 per secunde	Laagste debiet in M^3 per secunde	Hoogste transport in K.G. per secunde	Laagste transport in K.G. per secunde	Quotient q/r	Hoogste maand-transport in Ton.	Laagste maand-transport in Ton.
	m	n	o	p	q	r	s	t	u
TJILIWONG	1638 21. II. v.m.	3 4. X. n.m.	22 22. III. v.m.	1.75 16. IX.	18.018 21. II. v.m.	0.0135 4. X. n.m.	$\pm 0.13 \times 10^4$	3529 November	224 Augustus
TJILAMAJA	8120 12. III. v.m.	47 28. VIII. n.m.	247.1 3. IV. v.m.	1.46 30. VIII.	996.4 22 XII. v.m.	0.0837 28. VIII. n.m.	$\pm 1.2 \times 10^4$	200 000 April	800 Augustus
TJIMANOEK	9397 24. I. v.m.	15 30. VIII.	696.17 6. III. n.m.	3.2 30. VIII.	1880 22. III.	0.048 30. VIII.	$\pm 4 \times 10^4$	? 1 100 000 Maart	1040 Augustus
TADJOEM	4639 26. XII. n.m.	4 23. IX. n.m.	98.09 19. V. v.m.	2.159 X.	182.3 19. V. v.m.	0.0098 23. IX. n.m.	$\pm 1.8 \times 10^4$	26 000 Maart	110 September
SERAJOE	7432 1. III.	18 13. X. v.m.	2390.1 10. I. v.m.	73.1 14. X. v.m.	6244.0 28. II. v.m.	1.35 13. X. v.m.	$\pm 0.46 \times 10^4$	2 530 000 Maart	9000 September
PENGARON	42995 21. XI.	18 6. V.	92.6 29. IV.	0.4 VIII.	1656.87 29. IV.	0.0198 6. V.	$\pm 8.3 \times 10^4$	148 500 December	320 Juli
DJRAGOENG	18807 12. XII. n.m.	10 22. VIII. n.m.	111.3 26. I. n.m.	0.04 26. IX.	1459.1 26. I. n.m.	0.00056 26. IX.	$\pm 260 \times 10^4$	> 133 000 Jan.	40 Augustus
LOESI	15735 7. VIII. n.m.	8 6. VII. v.m.	> 320 8. I.	0.1 Aug./Sept. div. dagen	1391.2 28. XII. n.m.	0.003 6. VII. v.m.	$\pm 48 \times 10^4$	? 750 000 Jan.	400 September
BRANTAS	9830 10. IV. n.m.	41 22. IX v.m.	863.2 21. II.	31.7 3. XI.	4915.0 10. IV. n.m.	1.51 23. X.	$\pm 0.33 \times 10^4$	1 390 000 April	7500 October
BANJOEPOETIH	24000 8. II n.m.	39 15. X. v.m.	?	5.0 div. dagen	?	0.206	?	? 14 000 Jan.	1250 October

	Quotient t/u	Hoogste dagtransport in procenten van jaartransport	Laagste dagtransport in procenten van jaartransport	Transport der 10 grootste bandjirs in procenten van jaartransport	Jaarlijksch slibtransport in ton.	Jaarlijksch transport der opgeloste stoffen in ton.	Totaal jaarlijksch transport in ton en M^3.
	v	w	x	ij	z	aa	bb
TJILIWONG	15	± 2.2	0.01	± 11.2	± 19000	± 18 000	± 37 000 T. ± 14 800 M^3.
TJILAMAJA	250	± 4.1	0.001	± 30	± 750 000	± 80 000	± 830 000 T. ± 332 000 M^3.
TJIMANOEK	1058	± 5.1	0.00016	± 36	> 2400 000 < 4000 000	> 300 000 < 450 000	> 2700 000 T. < 4450 000 T > 1080 000 M^3. < 1780 000 M^3.
TADJOEM	236	± 9.3	0.0011	± 46.6	± 120 000	± 44 000	± 160 000 T. ± 64 000 M^3.
SERAJOE	281	± 5.4	0.0015	± 29	± 9600 000	± 1130 000	± 10700 000 T. ± 4300 000 M^3.
PENGARON	451	± 18	0.00008	± 63	> 360 000 < 500 000	± 16 000	> 380 000 T. < 520 000 T. > 152 000 M^3. < 208 000 M^3.
DJRAGOENG	3325	± 31	0.00001	± 75	< 350 000 > 45 000	± 27 000	± 400 000 T. ± 160 000 M^3.
LOESI	1875	± 5.5	0.00005	± 30	> 1700 000 < 2500 000	± 170 000	± 2250 000 T. ± 900 000 M^3.
BRANTAS	185	± 4	0.002	± 17	± 5800 000	± 130 000	7100 000 T. 2840 000 M^3.
BANJOEPOETIH	11	?	?	?	> 70 000 < 100 000	± 115 000	> 185 000 T. < 225 000 T. > 74 000 M^3. < 90 000 M^3.

	Grootte stroomgebied boven plaats van waarneming in □ K.M.	Jaardenudatie in m.m.	Gemiddelde jaarlijksche regenval in m m.	Totale jaarlijksche regenval in stroomgebied boven plaats van waarneming in M^3	Jaarlijksche hoeveelh. water, langs plaats van waarneming stroomend in M^3	Gesteenten in stroomgebied. Opmerkingen	Jaar
	cc	dd	ee	ff	gg	hh	
TJILIWONG	± 130	± 0.1	± 4000	$\pm 5.2 \times 10^8$.	$\pm 2.6 \times 10^8$.	Andesieten etc. Plaats van Waarneming Katoelampa.	1 XI. 1912 31 X. 1913.
TJILAMAJA	± 225	± 1.4 (te hoog)	± 3000	$\pm 6.8 \times 10^8$.	$\pm 5.6 \times 10^8$	Half mergels etc, half vulcanische gesteenten Pl. v. W. Soengapan	13. VI. 1915 12 VI 1916.
TJIMANOEK	± 3000	0.36—0.59 (te laag)	3000 3500	9×10^9—10×10^9	2×10^9 3×10^9.	Bijna uitsluitend Andesieten etc. Pl. v W.: Rentang.	
TADJOEM	± 210	± 0.31	± 4000	$\pm 8.4 \times 10^8$	$\pm 4.4 \times 10^8$.	Meest Andesieten etc, Iets mergels. Pl. v. W.: Tipar.	21. II 1914 20. II 1915
SERAJOE	± 2700	± 1.6	± 5000	$\pm 13.5 \times 10^9$	$\pm 9.4 \times 10^9$.	Bijna alle formaties van Java Pl. v. W. Mandirantjan.	21. II. 1914 20. II. 1915.
PENGARON	± 41	3.7—5	± 2600	$\pm 1.1 \times 10^8$.	0.6—0.8×10^8.	Meest mergels; Iets vulcanische gesteenten. Pl. v. W.: Kali Kajen.	23. II. 1913— 31 I 1914.
DJRAGOENG	± 101	1.6 (te laag)	± 2600	$\pm 2.6 \times 10^8$.	0.8–1×10^8.	Mergels en vulcanische gesteenten Pl. v. W.: Sapen.	12. II 1913 31. I. 1914
LOESI	± 860	1.05	± 2000	17.2×10^8	6–10×10^8.	Mergels, kalksteenen, quartair. Pl. v. W.: Kalang Losari	
BRANTAS	± 10 000	0.28 (te laag)	± 2500	25×10^9	$\pm 6.5 \times 10^9$	Bijna uitsluitend vulkanische gesteenten. Pl. v. W.: Modjokerto (Lengkong)	1914.
BANJOEPOETIH	± 225	0.3 0.4	± 2000	4.5×10^8	$\pm 1.9 \times 10^8$	Vulcanische gesteenten Pl v W. Lewoeng.	8. III. 1915 7 III. 1916

§ 3. *Voorloopige uitkomsten van metingen betreffende de atoomwarmte van vaste waterstof.* In aansluiting aan onze metingen betreffende de soortelijke warmte van vloeibare waterstof verrichtten wij ook eenige calorimetrische proeven betreffende vaste waterstof bij temperaturen, die met een bad van vaste waterstof door het zoo ver mogelijk reduceeren van den druk konden verkregen worden. Daar wij nog geen gelegenheid hadden den thermometerdraad bij deze temperaturen te calibreeren, kunnen wij nog slechts voorloopige uitkomsten geven. Deze berusten op de aanname, dat het lineaire verloop met de temperatuur, hetwelk de constantaandraad $const_{c3}$ tusschen 14.16° en 20.48° K. (Meded. N°. 143, Oct. 14, Tabel I) zeer nauwkeurig vertoont, voor dezen draad blijft gelden tot 10.5° K. (of als men de meting van 23 Oct. I, die wegens onvoldoende vacuum in het calorimeterglas minder zeker is, uitsluit, tot 11.8° K.).

Ook deze uitkomsten zijn opgenomen in fig. 2.

Bij de afkoelingen van vaste waterstof ten behoeve van deze metingen, zoomede ook bij enkele afzonderlijk hiervoor verrichtte proeven, werden afkoelingskrommen (vergel. Meded. N°. 149*a* Fig. 5)

TABEL II.

Atoomwarmte van vaste waterstof. Voorloopige uitkomsten.

No.		Hoeveelheid waterstof in gr.	Gemiddelde temp.	Temp. verhooging	Warmtecap. van waterst. + fleschje en kern K_{III} in joules/graad K.	Warmtecap. fleschje en kern K_{III} in joules/graad K.	Atoomwarmte waterstof in cal_{15}/graad K.
12 April '16	I	3.17	12.615	1.31	10.51	0.87	0.73
	II	„	12.725	1.39	9.84	0.89	0.68
11 Mei	I	3.52	12.34	1.115	8.89	0.83	0.55
23 Oct.	I	3.19	[11.205	1.47	6.69	0.68	0.45]
	II	„	12.735	1.07	8.91	0.89	0.60
11 Sept.'17 [1]	VI	3.51	12.365	0.61	10.41	0.83	0.66

opgenomen. In een aantal van deze kwamen kleine bochten voor; daar deze echter niet in alle bij dezelfde temperaturen optraden, in een tweetal onder dezelfde omstandigheden opgenomen krommen zelfs geheel afwezig zijn, schrijven wij deze bochten aan storingen

[1]) Vergel. p. 958 noot 1.

toe (nulpuntsverplaatsingen van den galvanometer, temperatuurverandering door instraling [1]), bij de metingen van Febr.—Mei 1916 mogelijk wijl in het bad van vaste waterstof door de verdamping gasruimten ontstaan), en besluiten wij uit het geheel van 8 afkoelingskrommen, dat onze proeven geen aanwijzing geven voor het bestaan van een omzettingspunt voor vaste waterstof tusschen het tripelpunt vast-vloeibaar-damp en 10.6° K. [2]).

Stellen we gemiddeld bij $T = 12,55°$ K. de s.w. van vaste waterstof 0,64, dan vinden we (het verschil $C_v - C_{sat}$ verwaarloozende) in de formule van DEBIJE voor waterstof $\theta = 111$ (vergel. de kromme in fig. 2). Deze waarde is, in nog sterkere mate dan dat bij stikstof (Meded. N°. 149*a* § 4) het geval is, kleiner dan de waarde van θ, die men berekent uit de formule van LINDEMANN (Meded. N°. 147*a* § 5), nl. $\theta = 212$. Evenals bij stikstof (Meded. N°. 149*a* § 4) besluiten we dat ook waterstof in vasten toestand vermoedelijk meeratomig is in den zin als l.c. is aangegeven.

§ 4. *Smeltwarmte van waterstof.* Wij deden (11 Mei 1916 en 11 Sept. 1917) een tweetal proeven ter bepaling van de smeltwarmte, door de warmte te meten, die moest toegevoerd worden om het fleschje met waterstof van (0,2 resp. 0.7 graad) beneden tot (0,9 resp. 1,6 graad) boven de tripelpuntstemperatuur te verhitten. Deze proeven leverden voor de smeltwarmte (per gram H_2): 13,3 resp. 16,4 cal_{15}, gemiddeld dus 15 cal_{15}.

---

1) Mede ten einde de hier bedoelde instraling, afkomstig van wanden van hoogere temperatuur, te weren, werd daarna het calorimeterglas door een koperen cylinder omgeven, vergel. § 1.

2) Op de lineair geëxtrapoleerde temperatuurschaal van *Const*c3 (zie het begin van deze §).

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 153*b* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: J. E. VERSCHAFFELT. „*De inwendige wrijving van vloeibaar gemaakte gassen. X. De wrijvingscoëfficient van vloeibare waterstof.*"

(Mede aangeboden door den Heer J. P. KUENEN.).

Nadat uit de proeven, beschreven in Meded. n°. 151*g*, een voorloopige waarde was gevonden voor den wrijvingscoëfficient van vloeibare waterstof, werden nieuwe proeven voorbereid, om een meer nauwkeurige waarde voor dien coëfficient te vinden. Aan de constructie van den daarbij te gebruiken toestel werden de beschouwingen omtrent gelijkvormigheid bij de schommelende beweging van een bol in een wrijvende vloeistof (zie Meded. n°. 148*e* en n°. 151*f*) ten grondslag gelegd. Uit een beoordeeling van het voor deze constructie beschikbare materiaal bleek, dat het mogelijk was, den toestel zóó te construeeren, dat de beweging in vloeibare waterstof nagenoeg gelijkvormig zou zijn met die, welke vroeger in zwavelkoolstof[1]) werd waargenomen (Meded. n°. 151*d*, § 3), en wel met een bol van denzelfden straal (2 c.M.). Daarvoor moest, volgens form. (2) van Meded. n°. 151*f* (zie ook § 4 en de tabel), daarbij voor vloeibare waterstof de voorloopige waarde $\eta = 0{,}00011$ aannemende, aan het schommelende stelsel een traagheidsmoment worden gegeven van ongeveer 30 C. G. S. en een schommeltijd van nagenoeg 40 sec.; daarbij zou dan behooren een logarithmisch decrement 0,07 en een waarde van $\psi = \frac{T-T_0}{T_0} = 0{,}011$ [2]) (dus $T - T_0 = 0{,}44$).

Bij deze nieuwe proeven werd gebruik gemaakt van een hollen (luchtledigen) glazen bol (gewicht 8,9 gr.), die door den Heer KESSELRING, glasblazer bij het laboratorium, zoo zuiver mogelijk rond was geblazen.[3]) De bol eindigde in een buisje, dat bij het blazen

[1]) Aanvankelijk was gedacht aan gelijkvormigheid met de beweging in vloeibare lucht of ether (zie Meded. n°. 151*f*, § 4), maar van alle in het onderzoek naar de gelijkvormigheid beschouwde stoffen was zwavelkoolstof de voordeeligste, omdat zij toeliet een vrij hoog logarithmisch decrement te bereiken, zonder daarvoor een al te grooten schommeltijd noodzakelijk te maken (zie Meded. n°. 151*f*, § 4); het grootere decrement wordt dan verkregen door een kleiner traagheidsmoment.

[2]) De daarvoor aangegeven waarde in Meded. n°. 151*f* (tabel) is te klein.

[3]) De middellijn, in verschillende richtingen gemeten, week hoogstens $\frac{3}{1000}$ van het gemiddelde af.

dienst had gedaan en verder voor de ophanging werd gebruikt, zoodat zijn as de omwentelingsas van den bol voorstelde. De aequatoriale straal van den bol bedroeg 2,0049 ± 0,0025 cM. Deze bol werd met zijn buisje, goed gecentreerd, vastgekit aan een schommelend stelsel, bestaande uit een glazen buis en een koperen buis met schijf, zooals in Meded. N°. 149*b* (§ 2), alleen dunner en lichter (gewicht 26,5 gr.). Dit schommelende stelsel, waarbij nog zooals bij de vorige proeven een holle cylinder behoorde, die om de koperen buis heen was geschoven en op de schijf rustte, werd opgehangen aan een dunnen manganinedraad (0,04 mM. dikte, 55 cM. lengte). Overigens was de toestel dezelfde als bij de voorloopige proeven met vloeibare waterstof.

Evenals bij de proeven met vloeibare lucht werd gebruik gemaakt van twee holle cylinders. De eene (C_1) was uit geel koper vervaardigd, woog 33,125 gr. ($=m$), en had de afmetingen R_u (uitwendige straal) $= 1{,}1915 \pm 0{,}0017$, R_i (inwendige straal) $= 0{,}3970 \pm 0{,}0019$, h (hoogte) $= 1$ cM. ongeveer. Zijn traagheidsmoment was dus

$$K_1 = \tfrac{1}{2}\, m\, (R_u^2 + R_i^2) = 26{,}12 \pm 0{,}07.$$

De andere (C_2) was gemaakt uit retortenkool[1]) en met een laagje vernis bedekt; hij had op zeer weinig na dezelfde afmetingen als de eerste, woog 7,26 gr., en had een traagheidsmoment $K_2 = 5{,}77 \pm 0{,}01^5$. Dit laatste traagheidsmoment werd niet rechtstreeks afgeleid, zooals het eerste, uit de afmetingen en de massa, maar werd bepaald door schommelproeven, waarbij het schommelende stelsel, zonder bol, nu eens met den eenen, dan met den anderen cylinder werd belast. De schommeltijden werden, met een nauwkeurigheid van $\frac{1}{1000}$ minstens, bepaald met een stop-watch.[2]) Uit diezelfde proeven volgde nog voor het traagheidsmoment van het stelsel zonder cylinder noch bol $K_0 = 3{,}95 \pm 0{,}01$. Eveneens door schommelproeven werd het traagheidsmoment van den bol (bij kamertemperatuur) bepaald op $K_b = 20{,}26 \pm 0{,}05^5$.[3])

[1]) Dit materiaal werd gekozen omdat het het gewenschte soortelijk gewicht had (zie verder).

[2]) De gang van dezen chronometer was te voren met het standaarduurwerk van het laboratorium vergeleken, en bleek een nauwkeurigheid van $\frac{1}{1000}$ bij de tijdmetingen ten volle te waarborgen.

[3]) De schommeltijden waren, bij 15° C. en in het luchtledige:

Stelsel	zonder	bol en	zonder	cylinder		(gewicht: 26.5 gr.)	$T =$ 14.46	sec.
„	„	„ „	met	„	C_1	(„ 59.6 „)	40.16	„
„	„	„ „	„	„	C_2	(„ 33.8 „)	22.75	„
„	met	„ „	zonder	„		(„ 35.4 „)	35.89	„
„	„	„ „	met	„	C_1	(„ 68.5 „)	52.05	„
„	„	„ „	„	„	C_2	(„ 42.7 „)	39.97	„

Uit deze waarnemingen blijkt evenals vroeger (zie Meded. n°. 149*b*, IV, § 5)

Het schommelende stelsel met bol en cylinder C_2 had dus op zeer weinig na hetzelfde traagheidsmoment (en dus ook denzelfden schommeltijd) als het stelsel zonder bol en met cylinder C_1. [1])

De schommelingen van het stelsel, wanneer de bol in vloeibare waterstof was gedompeld, waren nu werkelijk sterk gedempt ($\delta = 0,1$ ongeveer); de regelmatigheid der demping liet evenwel veel te wenschen over, zóó dat voor een eenigszins nauwkeurige berekening van δ slechts enkele kleine stukken uit de waarnemingsreeksen gebruikt konden worden [2]). Ziehier het meest regelmatige stuk dat verkregen werd, en dat alleen voor de berekening werd gebruikt; de uitwijkingen α, in radianten uitgedrukt, werden afwisselend naar rechts (+) en naar links (—) waargenomen; in het tabelletje zijn meteen opgegeven de natuurlijke logarithmen van de absolute waarden der uitwijkingen.

$\alpha =$	+ 0,05180	$\log \alpha = -$ 2,9599
	— 4925	3,0108
	+ 4685	3,0607
	— 4460	3,1101
	+ 4230	3,1632

Daaruit volgt:

$$\delta = 0,1012 \pm 0,0003.$$

Dit is echter nog niet het logarithmisch decrement δ_0 bij oneindig kleine amplitude; om dit te vinden, maken we gebruik van de met zwavelkoolstof gevonden formule c van Meded. n°. 151*d*, § 3, welke formule aangeeft, hoe de maximale uitwijking van den tijd afhangt,

een geringe vermindering van het moment van het wringingskoppel M met stijgende belasting (de verandering bedraagt 0,00035 M pro gram); M_0 (koppel bij belasting nul) $= 0.752 \pm 0,002$. Uit eenige waarnemingen bij verschillende temperaturen bleek bovendien, dat het koppel M bij stijgende temperatuur met 0,0008 M pro graad afnam.

[1]) Deze voorwaarde werd gesteld bij het maken van den cylinder C_2 (zie Meded. n°. 149*b*, IV, § 5); daarom werd deze cylinder (zie noot 2, vorige bldz.) uit retortenkool gemaakt, nadat de cylinder C_1 reeds was vervaardigd Hier werd echter niet voldaan aan den vroeger (loc. cit.) gestelden eisch, dat het stelsel met of zonder bol nagenoeg hetzelfde gewicht zou hebben; het was immers reeds vroeger gebleken, dat het gewicht van het stelsel slechts zeer weinig invloed had op het wringingsmoment, en dat bleek bij deze proeven nog eens (zie vorige noot).

[2]) Bij zeer kleine uitwijkingen was zelfs geen demping meer waar te nemen: het schommelende stelsel kwam niet tot rust, maar bleef nu eens sterker, dan weer eens minder sterk, over eenige schaaldeelen heen schommelen. Dit moet zeker ten deele worden toegeschreven aan de niet geheel te vermijden convectiestroomingen in de vloeistof, die nog in vrij aanzienlijke mate straling bleek te ontvangen: werd de toestel gesloten (evenals vroeger stond de vloeistof onder constanten druk), dan steeg de dampspanning met een snelheid van ongeveer 2 cM. kwik per minuut, wat overeenkomt met een temperatuursverhooging van 0°.1.

en dus ook hoe het logarithmisch decrement $\delta = -T\frac{d\,log\,a}{dt}$ verandert met de amplitude der schommelingen. Voor $a = 0{,}05$ ongeveer vinden we aldus $\delta = 1{,}052\ \delta_0$, waaruit

$$\delta_0 = 0{,}0962$$

met een nauwkeurigheid, die op $1^0/_0$ geschat kan worden[1]).

De schommeltijd van het schommelende stelsel bedroeg, wanneer de bol in de vloeibare waterstof gedompeld was (temp. der vloeistof $\pm$ 20° K, terwijl de temperatuur der omgeving, dus ook van den draad 8°,7 C. was),

$$T = 40{,}20 \pm 0.10\ ^2)$$

waaruit volgt (zie boven)

$$T_0 = 40{,}20 - 0{,}44 = 39{,}8\ ^3).$$

De waterstof stond onder een druk van 769 mM. kwik; volgens de laatste gegevens omtrent de dampspanning van waterstof[4]) was dus de temperatuur der vloeistof: $20{,}39 + \frac{9}{200} = 20°{,}43$ K. Bij die temperatuur had de bol (volgens de in Meded. n°. 85 verstrekte gegevens) een straal van 2,002 c.M., dus een traagheidsmoment $20{,}26 \times \left(\frac{2{,}002}{2{,}005}\right)^2 = 20{,}23$, zoodat het geheele traagheidsmoment van het schommelende stelsel bij de proef in vloeibare waterstof was

$$K = 3{,}95 + 5{,}77 + 20{,}23 = 29{,}95.$$

Voor het moment van het koppel, dat de vloeistof door wrijving op den bol heeft uitgeoefend, vinden we dus (volgens form. 28′ van Meded. N°. 148*b*)

$$L'_1 = \frac{2\delta_0 K}{T_0} = 0{,}1448.$$

Om het koppel van de wrijvingskrachten op het niet in de vloeistof ondergedompelde deel van het schommelende stelsel te bepalen, werd zooals vroeger (zie Meded. N°. 149*b*, V) de bol

[1]) Dit logarithmisch decrement is aanzienlijk grooter dan datgene, welk uit de gelijkvormigheid met zwavelkoolstof werd verwacht (zie boven). Men bedenke echter dat, wegens den ingewikkelden bouw van het schommelende stelsel, slechts in ruwe benadering van gelijkvormigheid sprake kon zijn, want voor het niet in de vloeistof ondergedompelde deel is er heelemaal geen sprake van gelijkvormigheid. Om die reden is dan ook de reductie van δ tot δ_0 niet zoo nauwkeurig als in geval van volmaakte gelijkvormigheid het geval had kunnen zijn.

[2]) Evenals het decrement der uitwijkingen was deze schommeltijd aan onregelmatige wisselingen (van enkele 0.1 sec.) onderhevig.

[3]) Deze waarde komt goed overeen met diegene welke men uit de hoogerop vermelde afleidt, wanneer men de temperatuursveranderingen van bol en draad in rekening brengt.

[4]) Zie Meded. n°. 152*a*.

verwijderd en de cylinder C_2 door den cylinder C_1 vervangen. In deze omstandigheden werd gevonden [1])

$$\delta_2 = 0{,}0091,$$

waaruit (omdat $T = 40{,}06$ en $K = 3{,}95 + 26{,}12 = 30{,}07$)

$$L'_2 = 0{,}0137,$$

zoodat het moment van het koppel der wrijving op den bol alleen bedraagt:

$$L' = L'_1 - L'_2 = 0{,}1311.$$

De dichtheid van vloeibare waterstof bij de waargenomen temperatuur (20°.43 K) 0,0708 zijnde, [2]) zoo volgt daaruit, volgens formule (a) der Meded. N°. 148b:

$$\eta = 0{,}000130$$

met een graad van nauwkeurigheid, die op 1°/$_0$ ongeveer mag worden geschat.

Er werd ook nog een proef genomen, waaruit een voorloopige waarde voor den wrijvingscoëfficient van den waterstofdamp kon worden afgeleid. De schommelingen van het met bol en cylinder C_2 belaste stelsel werden namelijk waargenomen, terwijl er alleen nog wat vloeibare waterstof op den bodem van het vat overbleef, en de bol zich dus even boven den vloeistofspiegel bevond, d.w.z. in den damp. In deze omstandigheden werd een demping waargenomen met decrement 0,0128, terwijl voor het stelsel zonder bol en met cylinder C_1 werd gevonden $\delta_2 = 0{,}0093$ (bij dezelfde kamertemperatuur: 18° C. en denzelfden druk: 769 mM.). Het decrement veroorzaakt door wrijving op den bol alleen is dientengevolge $\delta_1 = 0{,}0035$, waaruit volgt met $T = 40$, $K = 30$ en $\mu = 0{,}00119$:

$$\eta = 0{,}000010 \text{ [3]}).$$

[1]) Dit volgde uit eenige proeven bij verschillende kamertemperaturen en verschillende drukken, waardoor tot dezelfde kamertemperatuur (8°.7 C.) en denzelfden druk (769 mM.) kon worden herleid, als bij de proef met den bol in de vloeistof. Deze proeven wezen op een geringe stijging van δ met de temperatuur, terwijl de verandering met den druk onmerkbaar was.

[2]) Zie Meded. n°. 137a.

[3]) Deze voorloopige waarde komt goed overeen met die, welke H. Kamerlingh Onnes, C. Dorsman en S. Weber door toepassing der transpiratiemethode hebben gevonden (Meded. n°. 134a). Om de betrouwbaarheid van deze uitkomst op de proef te stellen, werden nog een paar waarnemingen gedaan in lucht (bij 10° C.). Deze gaven voor het stelsel met cylinder C_2 en bol (deze hangende in een grooten ballon): $\delta = 0.0448$, en voor het stelsel zonder bol maar met cylinder C_1: $\delta = 0.0154$, zoodat voor den bol alleen $\delta = 0.0294$, waaruit volgt ($K = 30$, $T = 40$, $\mu = 0{,}00126$) $\eta = 0.000177$, in goede overeenstemming met de bekende, overigens vrij sterk uiteenloopende, gegevens omtrent lucht.

Physiologie. — De Heer WINKLER biedt eene mededeeling aan van den Heer D. J. HULSHOFF POL: „*Ons evenwicht-zintuig*".

(Mede aangeboden door den Heer VAN RIJNBERK).

Bij het bestudeeren der functies der kleine hersenen [1]) stuitte ik voortdurend op het bezwaar, dat uit de door mij waargenomen verschijnselen moeielijk afgeleid kon worden, of deze afhankelijk waren van het orgaan op zich zelf, dan wel hun oorsprong hadden in onderbreking van banen in het cerebellum, die van andere gedeelten van het centrale zenuwstelsel afkomstig waren.

Het leek mij daarom wenschelijk, alvorens mijn kleine-hersen-onderzoekingen voort te zetten, allereerst nog eens het verband na te gaan tusschen die, buiten dit orgaan liggende invloeden en de kleine hersenen zelf.

Waar onderzoekingen op dit gebied reeds veelvuldig zijn verricht, lag het voor de hand aan te nemen, dat herhaling der reeds vroeger verrichte proeven de oplossing van het vraagstuk niet nader zou brengen.

Ik besloot daarom niet uit te gaan van dierexperimenten, doch van den zieken mensch zelf, en daarbij de aandacht speciaal te vestigen op de ataxie.

Waar dit verschijnsel veelvuldig wordt waargenomen bij afwijkingen van het centrale zenuwstelsel, en bekend is, dat al naarmate de ziekte verschillend is waarbij zij voorkomt, ook de stoornis in de beweging een ander beeld kan hebben, zoo meende ik, dat het wellicht mogelijk zou zijn, door samenvoeging der verschillende typen, een duidelijker inzicht te verkrijgen in het ziektebeeld der kleine hersenen.

Nu wordt gewoonlijk aangenomen, dat de cerebellair ataxie veroorzaakt wordt door stoornis in efferente banen en dan een motorische afwijking zou kunnen zijn, doch waar dit soort geleidingsvezels niet goed denkbaar is zonder afferente banen, mag aangenomen worden, dat ook deze, in het cerebellum onderbroken, hun bewegingsstoornis zullen vertoonen.

Waar mijn vorige onderzoekingen zich uitsluitend bepaalden tot

---

[1]) *Cerebellair ataxie.* Psych. Neurol. bladen 1909 N⁰. 4.
Cerebellaire functies in verband met hun localisatie. Psych. Neurol. bl. 1915 N⁰. 3.

de motorische functies, meende ik goed te doen de aandacht nu te vestigen op de afferente banen.

Van de sensibele en sensorieele prikkels welke langs centripetale geleidingswegen het cerebellum bereiken, en welke ons goed bekend zijn, mogen in de allereerste plaats genoemd worden de functies van de diepe sensibiliteit en van het tonus- en evenwichtsorgaan.

De eerste komen met de achterwortels in het ruggemerg en gaan gedeeltelijk ongekruist, met de Clarksche zuil als tusschenstation, naar den tractus spino-cerebellaris dors. (FOUILLE-FLECHSIG), terwijl een ander gedeelte, met de area nuclei intermedii als tusschenstation, voor meer dan de grootste helft eveneens ongekruist gaat naar den tractus spino-cerebellaris ventralis (GOWER), terwijl een kleiner gedeelte naar dezelfde zuil van den gekruisten kant gaat. Deze bundel bestaat dus gedeeltelijk uit gekruiste, gedeeltelijk uit ongekruiste vezels.

De bundels van FLECHSIG en GOWER liggen in een lange doch smalle strook, aan den lateralen rand van het ruggemerg en verloopen centripetaal.

De Flechsigsche bundel gaat door het corpus restiforme en den ondersten bindarm, naar den worm van het cerebellum, zonder met den nucleus Dentatus in verbinding te zijn geweest.

De Gowersche bundel gaat, bij het verlengde merg gekomen, niet over in het corpus restiforme, doch blijft in longitudinale richting verder loopen, tot in het verlengde merg. Ter hoogte van de uittreding van den nerv. trigeminus, buigt zij zich in laterodorsale richting om, en begeeft zich langs het brachium conjunctivum cerebelli naar den vermis superior en de nuclei tecti cerebelli.

Van uit de achterstrengen van het ruggemerg, heeft men echter ook nog langs andere banen verbinding met de kleine hersenen, en wel door de kernen van GOLL en BURDACH, langs de fibrae arcuatae externae posteriores en anteriores naar het corpus restiforme, en van hieruit naar het cerebellum.

Waar de invloed dezer laatste vezels nog lang niet vast staat, wil ik hen bij de verdere bespreking, buiten beschouwing laten.

Nu hebben de proeven van MARBURG en BING [1]) geleerd, dat beleediging der kleinhersen-zijstrengbanen een zeer ernstige stoornis in den statotonus te voorschijn roept. Geheele of gedeeltelijke vernietiging dezer bundels van af hun intrede in het ruggemerg, tot in de kleine hersenen, moeten dus stoornis geven in het evenwicht.

Moge de verbinding tusschen de banen van FLECHSIG en GOWER met de kleine hersenen goed bekend zijn, zoo is dit minder het

---

[1]) EDINGER, Zeitschr. f. Nerv. Heilk., Bd. 45, 1912, bl. 303.

geval met die tusschen het vestibulair apparaat en het cerebellum. LANGELAAN [1]) geeft aan, dat de eindvertakking van den vestibularis in de oblongata T-vormig is, en de opstijgende vezels er van naar het cerebellum gaan. Zij vereenigen zich tot bundels, waartusschen grauwe stof, behoorende tot de kern v. DEITERS, gelegen is. Deze bundels vormen het grootste gedeelte van het corpus juxtarestiforme en verloopen met de vezels van het corp. restiforme naar de kleine hersenen, waar ze in den nucleus dentatus en in den nucleus tecti eindigen. Ook JELGERSMA [2]) geeft aan, (blz. 217) dat de vezels der n. vestibularis, als dikke bundels door en langs de benedenste kleinhersensteel naar het cerebellum verloopen, en overal als duidelijke bundels zijn aan te toonen. WINKLER is van een andere opvatting, en vermeent uit praeparaten welke in zijn bezit zijn, te moeten opmaken, dat de n. vestibularis niet direct in verbinding staat met de kleine hersenen, doch dat vezels er van alle hun einde vinden in het corpus juxta-restiforme, rondom cellen van de kern van DEITERS den nucleus triangularis, of van den eigen kern der radix descendens N.VIII. Cellen van middelbare grootte in deze kerngebieden gelegen, voeren de impulsen door het corpus juxta-restiforme heen aan het cerebellum toe. Directe wortelvezels van den N.VIII ontvangt het niet.

In dit geval zou dus de verbinding plaats hebben door middel van een tusschenschakel.

Wat de physiologische functie betreft, zoo zijn de onderzoekers op dit gebied het er tot nu toe vrijwel over eens, dat het vestibulair apparaat, *een tonus- en evenwichtsorgaan* zou zijn. Het groote belang er van voor ons evenwicht, is langzamerhand al meer en meer op den voorgrond gekomen, zoo zelfs, dat GOLTZ er toe kwam, er een zesde zintuig van te maken. [3])

Het bovenstaande kort samenvattend, mogen wij dus zeggen, dat zoowel van het ruggemerg als van het vestibulair orgaan, krachtige banen naar het cerebellum gaan, en dat onderbreking daarvan, stoornis geeft van het evenwicht.

Bij mijn onderzoekingen meende ik dus uit te moeten gaan van het standpunt, dat al mogen van uit beide organen banen gaan naar het cerebellum, het verschil tusschen de prikkels welke zij overvoeren, toch zoo groot is, dat het mij wellicht den weg zou wijzen in het tot nu toe niet goed te ontwarren kluwen van cerebellair verschijnselen.

---

[1]) J. W. LANGELAAN, Bouw van het centrale zenuwstelsel, Amsterdam, VERSLUIS, 1910.

[2]) G. JELGERSMA, De functie der kleine hersenen, Psych. en Neur. bl. 1915.

[3]) H. ZWAARDEMAKER, Physiologie, De Erven F. BOHN, Haarlem 1915, bl. 286.

Waar nu de spinale baan, haar oorsprong vindende in het periphere zenuwstelsel, met de achterwortels haar intrede doet in het ruggenmerg, en o.a. de dikke achterwortelvezels hun collateralen zenden naar de Clarksche zuil en de area nuclei intermediï, meende ik de stoornis in het evenwicht door wegvallen der centripetale prikkels langs de kleinhersenzijstrengbanen, het best te kunnen bestudeeren bij ziekten die de achterstrengen aandoen, dus bij de tabes dorsalis. Voor afwijkingen van het vestibulair apparaat zou ik mij bepalen tot die ziektegevallen, waarbij dit evenwichtsorgaan zijn functies verloren had, o.a. na scarlatina, cerebrospinaal meningitis, enz.

Bij het uitvoeren dezer onderzoekingen lag het voor de hand, te trachten een werkwijze uit te denken, welke als schema dienst zou kunnen doen, èn bij afwijkingen van de achterstrengen, èn bij die van het vestibulair apparaat èn bij aandoeningen van het cerebellum.

Ik meende deze gevonden te hebben, door de patienten o.a. loopproeven te laten verrichten, en deze op papier te registreeren. Daartoe werd op groote reepen papier, een lijn in het midden getrokken, en den patienten verzocht, nadat hun de voetzolen zwart waren gemaakt, daarop te loopen.

Wanneer ik de verkregen resultaten met betrekking tot het cerebellum, in deze verhandeling buiten beschouwing laat, en mij bepaal tot die welke in verband staan met aandoeningen van achterstrengen en het vestibulair apparaat, krijgt men het volgende:

1e. Laat men een patient, die tabes in eenigszins vergevorderden staat heeft, op het papier loopen, dan krijgt men het beeld als weer gegeven in fig. 1 [1]).

De zieke tracht gevolg te geven aan de hem verstrekte opdracht, om op de streep te loopen (1, 2 en 3) doch waggelt heen en weer, als bij het Rombergsche verschijnsel, en is verplicht den rechter voet lateraalwaarts te verplaatsen (4). Nog erger wordt dit heen en weer zwaaien bij den volgenden rechter voetstap, waar hij, om evenwicht te blijven houden, den voet tot drie keer toe verplaatsen moet. Het allerduidelijkst komt de afwijking in het evenwicht uit bij de stappen 8 tot en met 11, welke hij vlak bij elkander heeft moeten zetten, en waarbij het niet mogelijk was, de streep te houden. Hij geeft de poging daartoe dan ook verder maar op, en loopt met een breed spoor, vrij goed verder.

2e. Wanneer het sub. 1 aangegevene herhaald wordt, doch met

[1]) Het kruis op de foto geeft aan, dat vanaf dien voetstap, de buitenrand en binnenhielrand zijn aangedikt met inkt, daar anders van de voetstappen op de foto's niet veel te zien zou zijn.

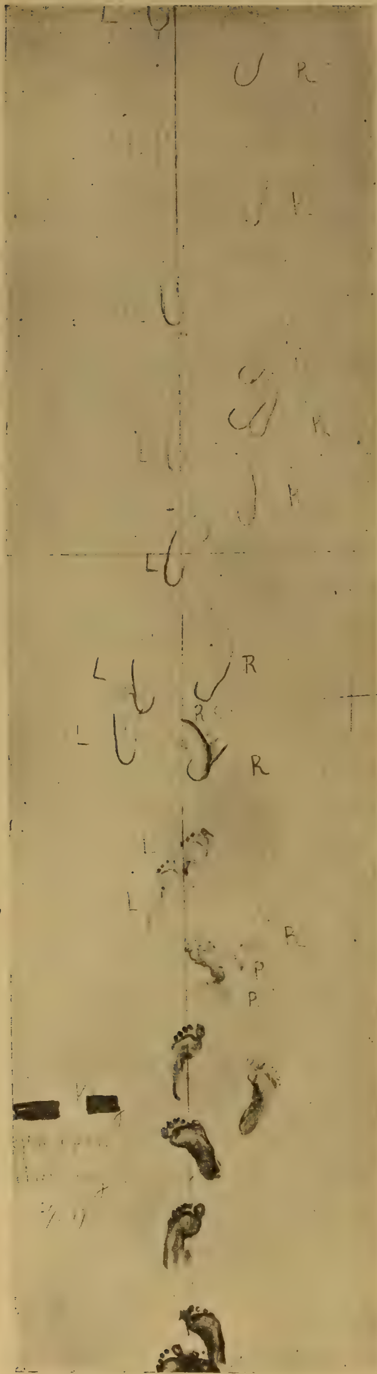

L
R
L
R

Fig 1.

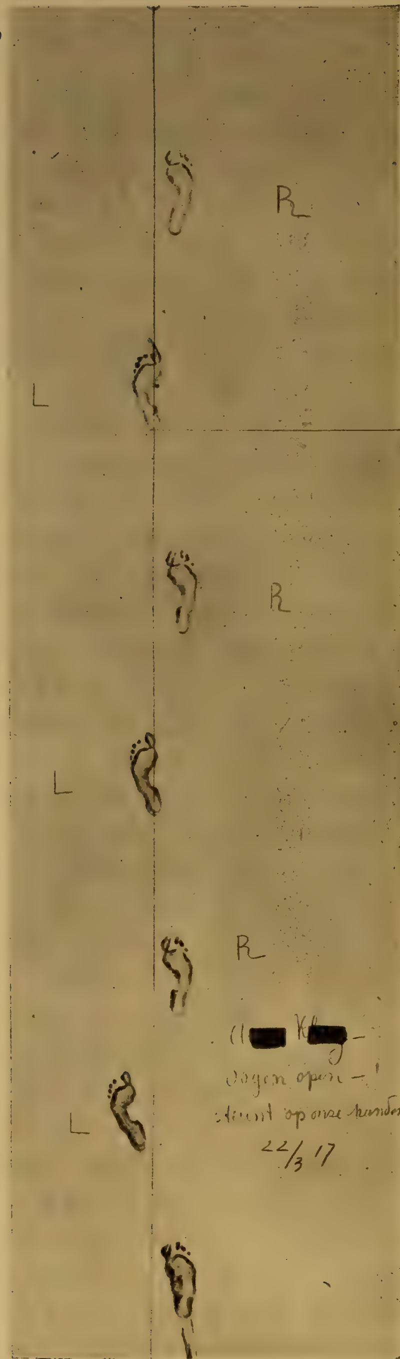

R
L
R
L
R
L
(([redacted] K[redacted] -
Oogen open -!
steunt op onze handen
22/3 '17

Fig. 2.



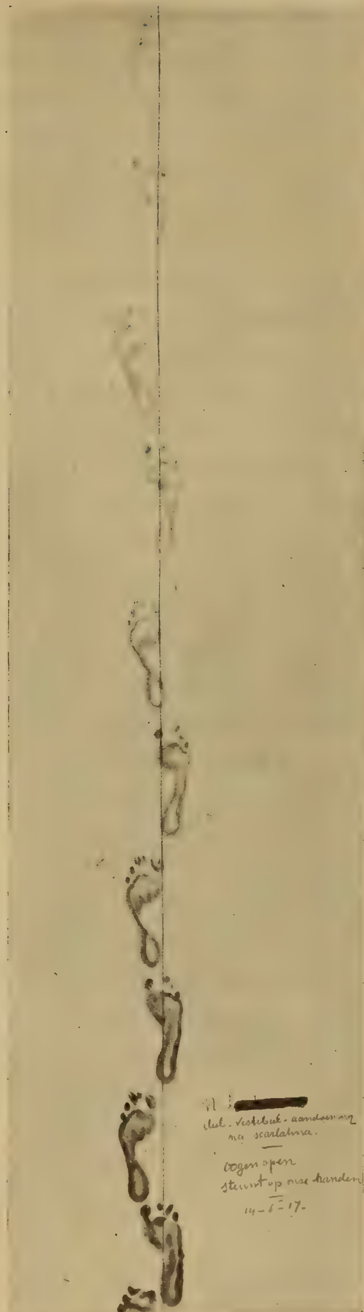


Fig. 3. Fig. 4.

Waar, op de figuren staat „steunt op onze handen", wordt bedoeld, heeft „gevoel-contact met onze handen".

gesloten oogen, dan zijn de afwijkingen in het loopspoor nog duidelijker zichtbaar.

3e. Laat men dezen patient dezelfde loopoefeningen als sub. 1 en 2 herhalen, doch staat hem daarbij toe, onze handen aan te raken [1]), dan krijgt men een zoo goed als normaal voetspoor (fig. 2).

4e. Maakt men van een patient, lijdende aan een vestibulaire afwijking, een loopspoor, dan zullen duidelijke afwijkingen zichtbaar zijn (fig. 3).

5e. Laat men de proef herhalen, doch met gesloten oogen, dan zijn de afwijkingen sub. 4 duidelijker zichtbaar.

6e. Staat men den vestibulair patient toe, onze handen aan te raken, dan krijgt men een zeer aanzienlijke verbetering, ja zelfs een bijna normaal worden van de ataxie (fiig. 4).

Wanneer de door deze patiënten vertoonde verschijnselen, samen gevoegd worden, dan krijgt men drie typen:

a. duidelijke afwijkingen bij het gewoon loopen met open oogen, terwijl de handen geen aanraking vinden.

b. vermeerdering dezer afwijkingen, wanneer de oogen gesloten worden.

c. bijna normalen loop, althans belangrijke verbetering er van, wanneer de handen aanraking vinden.

Wil men deze drie verschillen goed begrijpen, dan is het noodig in herinnering te brengen, dat ons bewegings-evenwicht als het ware in hoofdzaak geregeld wordt, door de oogen, het vestibulair apparaat en de evenwicht-sensibiliteit [2]) van romp en onderste ledematen.

Van deze drie factoren, zijn de oogen de minst belangrijke, wat reeds daaruit af te leiden is, dat de mensch zeer goed loopen kan met gesloten oogen, doch onmiddellijk met stoornissen reageert, wanneer het vestibulair apparaat, of de evenwicht-sensibiliteit geleden hebben. Dit laat zich ook verklaren uit het feit, dat de laatste twee factoren proprioceptieve, volgens de strikte opvatting van SHERRINGTON, prikkels geven, welke buiten ons bewustzijn omgaan,

---

[1]) Bij dit loopen steekt de patient, die midden op het papier staat, de armen naar rechts en links uit, en legt zijn handen op de dorsaalvlakte van die. welke hem van terzijde worden toegestoken. Aan de personen die dit laatste doen, en *die aan den rand van het papier loopen*, wordt verzocht, aan den patient *geen steun* te verleenen, doch als het ware, in vertikale richting, mee te geven aan de bewegingen welke de zieke maakt. Hun handen moeten dus meeveeren. De patient heeft daardoor geen steun, doch slechts gevoel aanraking met de rechts èn links van hem loopende personen, waardoor zijn evenwichtsgevoel zich oriënteeren kan.

[2]) Evenwicht-sensibiliteit op te vatten als zelfstandig onderdeel van wat men tot nu toe samenvat onder het begrip „diepe-sensibiliteit".

terwijl de oogen, met betrekking tot het loopen, exteroceptieve prikkels aanvoeren. Men zou het 't beste dusdanig kunnen omschrijven, dat het evenwicht beheerscht wordt door het vestibulair apparaat, benevens de evenwicht-sensibiliteit van romp en ledematen, terwijl de oogen slechts de doelbewuste richting der bewegingen regelen.

Wanneer nu een tabeslijder loopt, heeft hij niet de volle beschikking over de drie bovengenoemde factoren, doch loopt, om het zoo uit te drukken, op zijn oogen, vestibulair apparaat en de *resten* der evenwicht-sensibiliteit van romp en beenen. Het gevolg daarvan is, dat de bewegingen onzeker worden. Sluit men zoo iemand de oogen, dan worden bovendien nog de exteroceptieve prikkels uitgeschakeld, kunnen de oogen geen richting meer geven aan doelbewuste bewegingen, en is het begrijpelijk dat de onzekerheid in den gang toeneemt.

Omgekeerd kan echter ook gezegd worden, dat waar het evenwicht eigenlijk slechts geregeld wordt door proprioceptieve prikkels, bij het wegvallen van een gedeelte hiervan, loopstoornissen ontstaan. die voor een gedeelte verbeterd kunnen worden, door de exteroceptieve prikkels welke van uit de oogen hun impulsen kunnen aanvoeren.

Dit bovenstaande is bekend, maar van veel belang is het nu, dat wanneer men zulk een tabes-patient, hetzij met open, hetzij met gesloten oogen, *aanraking* geeft met naast hem loopende personen, de voetsporen zeer belangrijk verbeteren, zoo zelfs, dat zoo goed als alle ataxie er uit verdwijnt.

Waar zulk een patient *niet gesteund* wordt, doch slechts *aanraking* heeft met de naast hem loopende personen, vermeen ik te moeten aannemen, dat de evenwicht-sensibiliteit der bovenste extremiteiten in werking wordt gesteld. De evenwicht-sensibiliteit orienteert zich langs dezen nieuwen weg, brengt op die wijze nieuwe afferent-proprioceptieve impulsen naar het centrale zenuwstelsel en kan daardoor de bewegingen der onderste extremiteiten beter beheerschen. De evenwicht-sensibiliteit der armen, neemt dus bij den tabes-patient de functie over van de voor een groot gedeelte te loor gegane evenwicht-sensibiliteit der onderste extremiteiten en romp (dit natuurlijk alleen, wanneer de tabes in het ondergedeelte van het ruggemerg zetelt).

Men kan dus het volgende zeggen:

a. een tabeslijder loopt op zijn oogen, vestibulair apparaat en de *resten* der evenwicht-sensibiliteit van romp en beenen.

b. heeft zulk een patiënt gevoel-contact met naast hem gaande personen, dan loopt hij *bovendien* op de evenwicht-sensibiliteit van de armen.

In het geval *a* heeft hij een belangrijk tekort aan afferente

evenwicht-impulsen en loopt daardoor atactisch, in het geval *b* is de hoeveelheid dier evenwicht-impulsen zeer belangrijk vermeerderd, en is dus ook de ataxie verbeterd, ja zelfs bijna of geheel verdwenen.

Heeft men nu een patiënt met een vestibulair lijden, dan krijgt men ongeveer hetzelfde.

Bij dit soort zieken ontvangt het centrale zenuwstelsel wel de exteroceptieve impulsen langs de banen van de oogen, en ook de proprioceptieve van romp en beenen, langs de achterwortels van het ruggenmerg, doch geene, of slechts een gedeelte van de proprioceptieve van uit het vestibulair orgaan. Het gevolg hiervan is, dat de hoeveelheid evenwicht-impulsen ontoereikend is, dus de zieke atactisch loopt.

Ook voor dit soort gevallen is het nu van belang, dat wanneer de zieken, langs de armen, evenwicht-contact krijgen met naast hen loopende personen, de ataxie òf zeer belangrijk verbetert of geheel opgeheven wordt.

Ook hier hebben wij het dus, dat het evenwicht-gevoel van de armen, geheel of voor een zeer groot gedeelte, in de plaats treedt van de proprioceptieve prikkels van uit het vestibulair apparaat.

Voor dit geval kunnen wij dus zeggen:

a. een vestibulair lijder loopt op zijn oogen, het evenwichtgevoel van romp en beenen, en de hem *resteerende* afferent-proprioceptieve prikkels van uit het vestibulair apparaat.

b. heeft zulk een zieke evenwicht-contact met naast hem gaande personen, dan loopt hij *bovendien* op de evenwicht-sensibiliteit van de armen.

In geval *a* bestaat er een tekort aan afferente-evenwichtsprikkels en loopt de zieke atactisch. In het geval *b* is dat tekort aangevuld en verdwijnt de ataxie geheel of gedeeltelijk.

Nu is het eigenaardige van de verkregen resultaten, zoowel bij tabes als vestibulair lijden, *dat het evenwicht-gevoel van de armen, zoowel compenseeren kan het evenwicht-gevoel van romp en beenen, als de impulsen van uit ons vestibulair-orgaan.*

Op grond daarvan rijst de vraag of het mogelijk is, dat bij ons evenwicht verschillende zintuigen elkander vervangen kunnen.

Deze vraag dient tot op zekere hoogte in bevestigenden zin beantwoord te worden.

Wanneer men b.v. iemand de oogen sluit, en dan verzoekt rechtuit te loopen, dan zullen er velen zijn, die naar rechts of links afwijken. De oorzaak hiervan zal o.a. daarin liggen, dat de proprioceptieve evenwicht-prikkels, welke van de beide lichaamshelften uitgaan, niet gelijk van kracht zijn, waardoor de eene helft overweegt,

wat weer tengevolge heeft, dat de gang niet volkomen rechtuit zal zijn. Plaatst men echter op eenigen afstand een persoon, die telt, dan zal het den geblinddoekten persoon mogelijk zijn, geleid door het geluid, recht op den tellenden persoon af te loopen. De exteroceptieve prikkels, welke van uit het oor naar de hersenen gaan, vullen de andere aan, waardoor rechtuitloopen mogelijk wordt. Het zintuig van het gehoor komt dus dat der evenwicht-sensibiliteit te hulp. Dat ook het gezichtszintuig richting aan onze bewegingen geven kan, is eveneens bekend.

Het valt te begrijpen, dat waar deze beide zintuigen reeds onder normale omstandigheden, in staat zijn hulp te bieden aan de evenwicht-sensibiliteit, zij dat, na oefening, in nog meerdere mate zullen doen, bij den zieken mensch.

Zoo is het bekend, dat b.v. bij tabeslijders, die met open oogen nog goed loopen kunnen, de ataxie duidelijk op den voorgrond treedt wanneer dezelfde bewegingen met gesloten oogen verricht worden, dan wel wanneer zij in duisternis loopende, de oogen niet gebruiken kunnen.

Moge deze hulp, wanneer men met lichte gevallen van tabes te doen heeft, vrijwel afdoende zijn, zoo zal het niet meer mogelijk zijn, volledig te verbeteren, wanneer de ziekte van eenigszins ernstigen aard geworden is. Geeft men echter aan dit soort zieken gevoelcontact langs de armen, dan zal toch nog een belangrijke verbetering mogelijk zijn. (Fig. 1 en 2.)

Hieruit volgt dus, wat trouwens voor de hand ligt, dat de evenwicht-sensibiliteit van de armen, zijnde van een zelfde soort als die van romp en ledematen, in werkelijkheid compenseert, terwijl de andere zintuigen slechts tot op zekere hoogte kunnen corrigeeren.

Nu heb ik boven uiteengezet, hoe men dezelfde feiten terug vindt bij aandoeningen van het vestibulair apparaat. Ook hierbij wordt de ataxie verbeterd, wanneer de zieke de oogen gebruikt, doch ook hierbij vindt men, dat *wanneer de oogen niet voldoende meer corrigeeren kunnen, de ataxie geheel of bijna geheel verdwijnt, wanneer langs de armen evenwichts-gevoel met de buitenwereld verkregen wordt.* Ook hierbij hebben wij dus, dat het evenwichts-gevoel der armen geheel of bijna geheel compenseerend optreedt (fig. 3 en 4).

De vraag is nu, hoe dit te verklaren.

Ik vermeen, dat voor de hand ligt aan te nemen, *dat de proprioceptieve prikkels der evenwicht-sensibiliteit van romp en extremiteiten, en die van het vestibulair orgaan als van dezelfde soort zijn te beschouwen.*

Er dient, wat betreft ons evenwicht, geen verschil gemaakt te

worden tusschen de afferent-proprioceptieve prikkels welke van uit het vestibulair orgaan naar het centrale zenuwstelsel gevoerd worden, en die welke van uit den romp en ledematen daarheen gaan. Het is een groot systeem van evenwichtvezels, dat zich over ons geheele lichaam verspreidt, en ten doel heeft het evenwicht te regelen.

Het zesde zintuig voor ons evenwicht, zou dus niet moeten worden gezocht in het vestibulair orgaan alleen, maar is, zooals ik het uiteenzette, verspreid over ons geheele lichaam. Het vestibulair orgaan is er slechts een onderdeel van.

Men zal zich wellicht afvragen, waarom dat orgaan dan samen gevoegd is tot één geheel, terwijl men aan de overige evenwichtbanen zoo wenig zelfstandigs vindt. De oorzaak hiervan moet, volgens mijn opvatting, gezocht worden in de zeer bijzondere verhouding waarin het hoofd staat ten opzichte van het overige lichaam.

Om dit duidelijk te maken, dient voorop gesteld te worden, dat de evenwicht-sensibiliteit van de verschillende onderdeelen van ons lichaam niet overal gelijk, wil men het anders uitgedrukt hebben, niet overal gelijkwaardig is. Voor den romp bv. welke zich slechts matig bewegen kan, en meestentijds als een logge massa onze bewegingen volgt, zal de evenwicht-sensibiliteit slechts gering ontwikkeld zijn. Voor de onderste extremiteiten zal die reeds hooger moeten zijn, aangezien de daarmede uitgevoerde bewegingen reeds veel gecompliceerder zijn. In nog hoogere mate is dit het geval met onze armen. Zoo is het bekend, dat zoodra ons evenwicht maar even in gevaar is, wij niet alleen dadelijk onze armen in functie stellen, maar zelfs meer op onze, wat spierkracht betreft, zwakke armen vertrouwen, dan op de zooveel meer gespierde beenen. Heeft het evenwichtgevoel onzer armen dus reeds een hoogen graad bereikt, in nog meerdere mate zal dit het geval zijn met ons hoofd, dat toch voor alles bestemd is ons het bewustzijn te geven van onzen stand in de ruimte. Zonder dit bewustzijn is uit den aard der zaak, evenwicht niet mogelijk. Daarbij komt dan nog, dat met uitzondering van de onderkaak, de verschillende onderdeelen van het hoofd niet door gewrichten met elkander verbonden zijn, doch vast zijn aaneengegroeid. Dat dit voor het hoofd een zeer bijzondere verhouding schept, is te begrijpen. In tegenstelling met het hoofd zijn de romp en ledematen opgebouwd uit bewegelijke stukken, die door pezen en banden aan elkander verbonden zijn. Alle standsveranderingen, dus ook die welke voor ons evenwicht van belang zijn, komen tot ons bewustzijn. Met ons hoofd is dit niet het geval. Wel kan dit, door middel van den hals en al wat daaraan vast zit, zijn eigen stand bepalen

ten opzichte van ons lichaam, doch dit zal voor de standbepaling van geen nut zijn.

Het evenwichtsorgaan van het hoofd moet op grond van het bovenstaande dan ook, niet alleen veel hooger ontwikkeld, doch ook anders zijn samengesteld dan de evenwicht-banen voor romp en ledematen. Vandaar dan ook, dat het vestibulair orgaan anders is opgebouwd. Waar de voor ons evenwicht van belang zijnde gewrichten aan ons hoofd geheel ontbreken, is het 't meest waarschijnlijk, dat de statolithen door verschuiving bij stand-verandering, de evenwichtvezels prikkelen en zoodoende de noodige afferent-proprioceptieve impulsen in werking stellen. Het centrale zenuwstelsel wordt dan onmiddellijk op de hoogte gesteld van elk gevaar dat ons evenwicht bedreigt, en kan dan daartegen de noodige maatregelen treffen.

CONCLUSIE.

a. Het zesde-evenwicht-zintuig, zetelt niet in het vestibulair apparaat alleen, doch heeft zijn banen verspreid door het geheele lichaam.

b. Het vestibulair apparaat is, voor zoover het betreft ons evenwicht, slechts te beschouwen als een onderdeel van het evenwichtszintuig.

c. De verschillende onderdeelen van dit zintuig kunnen elkander onderling compenseeren.

De Heer L. E. J. BROUWER biedt aan ter uitgave in de Werken der Akademie het manuscript van zijne verhandeling: *„Die Elemente der Mengenlehre unabhängig vom logischen Satz vom ausgeschlossenen Dritten begründet"*.

De Heer C. WINKLER brengt in herinnering dat de „Brain Commission", ingesteld door de Internationale Associatie der Akademiën, indertijd besloten heeft tot het uitgeven van een atlas voor het Centraalzenuwstelsel, waaraan de verschillende Akademiën hare medewerking zouden verleenen. De tijdsomstandigheden waren tot nog toe een beletsel dat aan dit plan uitvoering kon gegeven worden. Niettemin werd reeds veel ter voorbereiding dier uitgave gedaan en de zes platen, in zijn laboratorium bewerkt, zijn thans gereed. Hij vraagt of onze Akademie bereid is ze thans, onder hare auspiciën, uit te geven.

De Voorzitter zegt dat hiertegen bij het bestuur geen bezwaar bestaat en stelt voor het verzoek van den Heer WINKLER in te willigen, welk voorstel door de vergadering wordt aangenomen.

De Heer F. A. F. C. WENT biedt aan voor de bibliotheek der Akademie een exemplaar der dissertatie van Mej. E. G. C. TALMA: *„Het verband tusschen de temperatuur en den lengtegroei van wortels van Lepidium Sativum"*.

Na een korte bespreking of de volgende vergadering der Afdeeling op 22 dan wel op 29 December zal gehouden worden, wordt besloten haar vast te stellen op **Zaterdag 29 December a.s.**

De vergadering wordt gesloten.

(15 Februari 1918).

DRUKKERIJ HOLLAND
AMSTERDAM






SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 01309 7423